

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS EMANOEL DO NASCIMENTO AQUINO

**COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM O LIGANTE POTENCIALMENTE
TRIDENTADO DPEPhos: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE
REATIVIDADE**

CURITIBA

2013

LUCAS EMANOEL DO NASCIMENTO AQUINO

**COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM O LIGANTE POTENCIALMENTE
TRIDENTADO DPEPhos: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE
REATIVIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química na área de Química Inorgânica.

Orientador: **Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo**

CURITIBA

2013

A657c

Aquino, Lucas Emanuel do Nascimento

Complexos de rutênio com o ligante potencialmente tridentado DPEPhos: síntese, caracterização e estudos de reatividade / Lucas Emanuel do Nascimento Aquino. – Curitiba, 2013.
86 f ; il. color : 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

Orientador: Márcio Peres de Araujo .

Bibliografia: p. 80-84.

1. Rutênio. 2. Compostos de rutênio. 3. Catálise. 4. Hidrogênio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Araujo, Márcio Peres de. III. Título.

CDD: 546.632

TERMO DE APROVAÇÃO

COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM O LIGANTE POTENCIALMENTE TRIDENTADO
DPEPHOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE REATIVIDADE

por

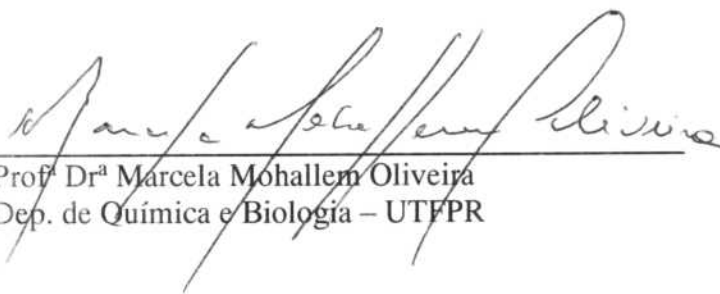
LUCAS EMANUEL DO NASCIMENTO AQUINO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

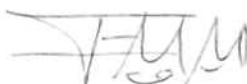
Presidente:



Prof. Dr. Fabio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr.ª Marcela Mohallem Oliveira
Dep. de Química e Biologia – UFPR



Prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 21 de fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Manoel e Luciene, e meus tios, Maria de Lourdes, Valbino Brito, José Ailton, Maria José (Desa) e Cícero Aquino por todo apoio que prestaram para que eu pudesse me estabelecer aqui em Curitiba.

Gostaria de agradecer de forma especial a minha esposa/amiga Camila Libanio pelo incentivo diário, principalmente nos momentos de fraqueza, para que eu possa seguir firme o meu projeto de vida.

Gostaria de agradecer também de uma forma especial ao professor/orientador Dr. Márcio Peres de Araujo pelo aprendizado concedido nesses dois anos de mestrado e pela acessibilidade, humanidade e humildade de sempre.

Agradeço aos meus colegas de trabalho Francisco Fagundes, Juliana Paula, Patrícia Appelt, Otávio Fuganti, Guilherme, Santina, John e Ronaldo pela constante ajuda e pela agradável companhia no labor diário.

Agradeço ao prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto e à profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira por terem aceitado avaliar este trabalho e ao prof. Dr. Fábio Souza Nunes por estar representando o prof. Dr. Márcio Peres de Araujo no momento de sua ausência.

Agradeço ao Thiago e à Francielli Santana por ter contribuído com as análises de espectrometria de massas.

Agradeço aos colegas Juan Clavijo e Paulo de Souza, assim como ao prof. Dr. Javier Ellena, pela ajuda na coleta de dados de difração de raios X e na determinação das estruturas moleculares presentes nesse trabalho.

Agradeço ao Vinícius Annies e ao prof. Francisco de Assis Marques pela realização das análises no CG-MS.

Por fim, agradeço àqueles que torcem pelo meu sucesso e aos órgãos financiadores do projeto de pesquisa, do qual este trabalho faz parte, e da bolsa de pesquisa a mim concedida.

RESUMO

Neste trabalho, oito compostos de rutênio (II) com fórmula geral $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\kappa^3\text{-p-P,P,O-DPEphos})(\text{PR}_3)]\text{X}$ (DPEphos = bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter; R = Ph, *p*-F-Ph, *p*-tol ou *p*-anisol; X = PF_6^- ou BF_4^-) foram sintetizados com o intuito de se verificar a força da ligação entre as monofosfinas e o centro metálico e como isso pode influenciar na atividade catalítica desse tipo de composto. Quatro desses compostos foram sintetizados partindo-se de complexos com a fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PR}_3)_2]$ como precursores. A síntese desses compostos envolveu a substituição de uma molécula da monofosfina, de um íon cloreto e da molécula de N,N-dimetilformamida (DMF) pelo DPEphos, dando origem a quatro novos compostos com a fórmula geral $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\kappa^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PR}_3)]\text{PF}_6$, na qual R = Ph (1), *p*-tol (2), *p*-MeO (3) and *p*-F-Ph (4). Os outros quatro compostos foram obtidos a partir destes, por meio da substituição do contraíon PF_6 por BF_4 e eles podem ser representados pela fórmula $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\kappa^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$, onde R = Ph (5), *p*-tol (6), *p*-MeO (7) and *p*-F-Ph (8). Os últimos quatro compostos foram sintetizados devido à baixa solubilidade dos compostos 1, 2, 3 e 4 em 2-propanol (solvente e fonte de hidrogênio na catálise). Os oito compostos foram caracterizados e estudados por ressonância magnética nuclear, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar, espectrometria de massas e cristalografia de raios X. A análise dos complexos indica que, em solução, o ligante DPEphos se encontra numa disposição meridional. Testes de reatividade frente ao borohidreto de sódio (NaBH_4) e testes catalíticos em reações de transferência de hidrogênio também foram realizados com os compostos 5, 6 e 7. Os testes de reatividade frente ao NaBH_4 revelaram que complexos contendo o hidreto como ligante são formados. Já os testes catalíticos demonstraram que os três compostos foram ativos para a conversão da acetofenona em 1-feniletanol, com uma conversão de 68,39 % para o composto 5, de 71,90 % para o composto 6 e de 78,81 % para o composto 7, demonstrando que maiores conversões para são favorecidos por monofosfinas mais básicas como ligantes. Gráficos de variação da conversão e do TOF (*turnover frequency*) em função do tempo indicam que o composto 5 sofre alguma transformação no início da reação.

Palavras-chave: síntese, complexos de rutênio(II), ligantes fosfínicos, DPEphos, catálise, reações de transferência de hidrogênio.

ABSTRACT

In this work, eight ruthenium (II) compounds with the general formula $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-p-P,P,O-DPEphos})(\text{PR}_3)]\text{X}$ (DPEphos = bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether; R = Ph, *p*-F-Ph, *p*-tol or *p*-anisole; X = PF_6^- or BF_4^-) were synthesized in order to verify the bond strength between the monophosphines and the metal center and how this can influence in the catalytic activity of this class of compound. Four of these compounds were synthesized using complexes with the general formula $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PR}_3)_2]$ as precursors. The synthesis of these compounds involved the substitution of one monophosphine molecule, one chloride ion and N,N-dimethylformamide (DMF) by DPEphos, giving rise to four new carbonyl compounds with the general formula $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PR}_3)]\text{PF}_6$, where R = Ph (1), *p*-tol (2), *p*-MeO (3) and *p*-F-Ph (4). The other four compounds were synthesized from these compounds only by means of the substitution of the counterion PF_6 by BF_4 and they are represented by the general formula $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$, where R = Ph (5), *p*-tol (6), *p*-MeO (7) and *p*-F-Ph (8). The last four compounds were synthesized due to the low solubility of the compounds 1, 2, 3 and 4 in 2-propanol (solvent and hydrogen source in catalysis). The eight compounds were characterized and studied by nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, elemental analysis, mass spectrometry and X-ray crystallography. The analysis of the compounds indicates that the DPEphos ligand is in a meridional disposition. Reactivity tests with sodium borohydride (NaBH_4) and catalytic tests in hydrogen transfer reactions were also done with compounds 5, 6 and 7. The reactivity tests demonstrate that hydride complexes of the three tested complexes are formed. The catalytic tests showed that the three compounds are active in the catalysis of the reduction of acetophenone to 1-phenylethanol reaching in a period of 6 hours a conversion of 68.39 % for compound 5, 71.90 % for compound 6 and 78.81 % for compound 7, demonstrating that higher conversions are favored by more basic monophosphines as ligands. Graphics of the variation of conversion and TOF *versus* time of the reaction indicate that the compound 5 suffers some transformation at the beginning of the reaction.

Keywords: synthesis, ruthenium(II) complexes, phosphine ligands, DPEphos, catalysis, transfer hydrogenation reactions.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – INTERAÇÃO ENTRE UM ORBITAL D DO METAL E O ORBITAL σ^* DE UM LIGANTE FOSFÍNICO GENÉRICO E EFEITO DA MUDANÇA NO ÁTOMO DIRETAMENTE LIGADO AO FÓSFORO NOS ORBITAIS MOLECULARES DO LIGANTE.....	23
FIGURA 2 – MODELO SIMPLIFICADO DE UM LIGANTE FOSFÍNICO MONODENTADO EVIDENCIANDO SEU ÂNGULO DE CONE.....	26
FIGURA 3 – ESTRUTURA MOLECULAR DO DPEPhos.....	28
FIGURA 4 – INTERAÇÕES ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO DO CO COM O METAL.....	28
FIGURA 5 – APARATO UTILIZADO PARA GERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO.....	34
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DO APARATO UTILIZADO NOS TESTES CATALÍTICOS.....	39
FIGURA 7 – ESPECTRO VIBRACIONAL DO COMPOSTO 1.....	41
FIGURA 8 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO VIBRACIONAL DOS COMPOSTOS 1, 2 E 3 EM SOLUÇÃO DESTACANDO A REGIÃO DO SINAL DO CO.....	43
FIGURA 9 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ OBTIDO PARA O COMPOSTO 1, COM INTEGRAIS EM VERMELHO, UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	44
FIGURA 10 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ OBTIDO PARA O COMPOSTO 1 UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	45
FIGURA 11 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 1 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 162 MHz.....	46
FIGURA 12 – POSSÍVEIS ISÔMEROS FORMADOS POR MEIO DOS DOIS MODOS DE COORDENAÇÃO DO DPEPHOS (P-O-P).....	47
FIGURA 13 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO COMPOSTO 1 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz.....	48

FIGURA 14 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ OBTIDO PARA O COMPOSTO 2 EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz DEMONSTRANDO A REGIÃO DOS SINAIS MAIS DESBLINDADOS.....	48
FIGURA 15 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 2 OBTIDO A PARTIR DA ANÁLISE REALIZADA, TENDO O CLOROFÓRMIO COMO SOLVENTE, EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	49
FIGURA 16 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO COMPOSTO 2 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz.....	50
FIGURA 17 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 3 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.	51
FIGURA 18 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO COMPOSTO 3 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz.....	51
FIGURA 19 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz PARA O COMPOSTO 4 DEMONSTRANDO OS PRINCIPAIS SINAIS.....	52
FIGURA 20 – ESPECTROS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ PARA OS COMPLEXOS 4 (EM VERMELHO) E 1 (EM PRETO), OBTIDOS EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz, PARA EFEITO COMPARATIVO.....	53
FIGURA 21 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 4 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	53
FIGURA 22 – ESPECTRO DE MASSAS EM <i>FULL SCAN</i> DO COMPOSTO 1..	54
FIGURA 23 – ESPECTRO DE MASSAS EM <i>FULL SCAN</i> DO COMPOSTO 2..	55
FIGURA 24 – ESPECTRO DE MASSAS EM <i>FULL SCAN</i> DO COMPOSTO 3, COM REGIÃO ENTRE 1035 E 1075 DE <i>m/z</i> AMPLIADA.....	55
FIGURA 25 – ESPECTRO DE MASSAS EM <i>FULL SCAN</i> DO COMPOSTO 4..	56
FIGURA 26 – GRÁFICOS DE ABUNDÂNCIA RELATIVA VS NCE PARA OS ÍONS COMPLEXOS 1 (A) 2 (B) E 3 (C).....	57
FIGURA 27 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DAS ESPÉCIES PRESENTES NA UNIDADE ASSIMÉTRICA DO ISÔMERO DO ÍON COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\kappa^3\text{-P,P,O-DPEPhos})(\text{PPh}_3)]^+$ COM ELIPSOIDES COM	

PROBABILIDADE DE 30%. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	60
FIGURA 28 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO OBTIDO PARA A AMOSTRA DO COMPOSTO 5 SUBMETIDA AO TESTE DE ISOMERIZAÇÃO.....	62
FIGURA 29 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO OBTIDO PARA A AMOSTRA DO COMPOSTO 3 CRISTALIZADA.....	63
FIGURA 30 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DO COMPOSTO 3 COM ELIPSOIDES COM 30 % DE PROBABILIDADE.....	64
FIGURA 31 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 1 OBTIDO A PARTIR DOS TESTES DE REATIVIDADE COM DMSO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	67
FIGURA 32 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DA AMOSTRA DO COMPOSTO 1 SUBMETIDA AO AOS TESTES DE REATIVIDADE COM DMSO.....	68
FIGURA 33 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DA AMOSTRA DO COMPOSTO 2 SUBMETIDA AO AOS TESTES DE REATIVIDADE COM DMSO OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	69
FIGURA 34 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DA AMOSTRA DO COMPOSTO 3 SUBMETIDA AO AOS TESTES DE REATIVIDADE COM DMSO OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	69
FIGURA 35 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H JUNTAMENTE COM OS MODELOS PROPOSTOS PARA OS COMPLEXOS HIDRETOS DO COMPOSTO 5 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz.....	70
FIGURA 36 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DOS COMPLEXOS HIDRETOS GERADOS NOS TESTES DE REATIVIDADE DO COMPOSTO 5 COM O NABH_4 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	71
FIGURA 37 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H PARA OS COMPLEXOS HIDRETOS DO COMPOSTO 5, COM A PREDOMINÂNCIA DE UMA DESSAS ESPÉCIES, OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz.....	72
FIGURA 38 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DOS COMPLEXOS	

HIDRETOS GERADOS A PARTIR DO COMPOSTO 5, COM A PREDOMINÂNCIA DE UMA DESSAS ESPÉCIES, OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	72
FIGURA 39 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H , JUNTAMENTE COM OS MODELOS PROPOSTOS PARA OS COMPLEXOS HIDRETOS DO COMPOSTO 6, OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz.....	73
FIGURA 40 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DOS COMPLEXOS HIDRETOS GERADOS A PARTIR DO COMPOSTO 6 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	74
FIGURA 41 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H DOS COMPLEXOS HIDRETOS DO COMPOSTO 7 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz.....	74
FIGURA 42 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DOS COMPLEXOS HIDRETOS GERADOS A PARTIR DO COMPOSTO 7 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz.....	75
FIGURA 43 – ESPECTRO DE MASSAS DOS COMPOSTOS GERADOS NA REAÇÃO DO NABH_4 COM O COMPOSTO 5.....	75
FIGURA 44 – REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO DI-HIDRETO INTERAGINDO COM UM ÍON POTÁSSIO.....	76
FIGURA 45 – ESPECTRO DE MASSAS DOS COMPOSTOS GERADOS NA REAÇÃO DO NABH_4 COM O COMPOSTO 2.....	77
FIGURA 46 – ESPECTRO DE MASSAS DOS COMPOSTOS GERADOS NA REAÇÃO DO NABH_4 COM O COMPOSTO 3.....	77
FIGURA 47 – GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DA ACETOFENONA EM 1-FENILETANOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA OS TRÊS COMPOSTOS ANALISADOS.....	78
FIGURA 48 – GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA OS TESTES CATALÍTICOS REALIZADOS COM OS COMPOSTOS 5, 6 E 7.....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONSTANTES σ DE ALGUNS SUBSTITUINTES COMUMENTE ENCONTRADOS.....	24
TABELA 2 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ONDA DA BANDA DO CO PARA OS COMPOSTOS 1, 2, 3 E 4 E VALORES DE pKa PARA CADA MONOFOSFINA.....	42
TABELA 3 – VALORES DE AP OBTIDOS A PARTIR DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS VARIANDO-SE O NCE.....	58
TABELA 4 – PORCENTAGEM DE CARBONO E HIDROGÊNIO NOS COMPOSTOS 1, 2 E 3.....	58
TABELA 5 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFÍCOS DO ISÔMERO DO COMPOSTO 5.....	60
TABELA 6 – PRINCIPAIS COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO E ÂNGULOS INTERATÔMICOS DO ISÔMERO DO ÍON COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEPhos})(\text{PPh}_3)]^+$ REPRESENTADO NA FIGURA 27.....	61
TABELA 7 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFÍCOS DO COMPOSTO $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEPhos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]\text{PF}_6$	65
TABELA 8 – PRINCIPAIS COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO E ÂNGULOS INTERATÔMICOS DO ISÔMERO DO ÍON COMPLEXO $\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEPHOS})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]^+$ REPRESENTADO NA FIGURA 30.....	66
TABELA 9 – VALORES DE CONVERSÃO E TON, PARA 6 HORAS DE REAÇÃO, E TOF, PARA 30 MINUTOS DE REAÇÃO, CALCULADOS A PARTIR DOS TESTES CATALÍTICOS.....	79

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 – REPRESENTAÇÃO GERAL DE UMA REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO.....	18
ESQUEMA 2 – REPRESENTAÇÃO DE UMA REAÇÃO GENÉRICA DE TRANSFERÊNCIA DIRETA DE HIDROGÊNIO.....	21
ESQUEMA 3 – MECANISMO GERAL PARA A REDUÇÃO DE CETONAS VIA REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO.....	22
ESQUEMA 4 – EQUAÇÃO DE HAMMETT.....	24
ESQUEMA 5 – ESQUEMA GERAL DAS SÍNTESES DOS PRECURSORES E DOS COMPOSTOS ESTUDADOS NESSE TRABALHO.....	40

LISTA DE SIGLAS

Ar – Argônio

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

DCM – Diclorometano

DMF – N,N-Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DPEphos – bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter

PPh₃ – Trifenilfosfina

P{*p*-tol}₃ – tri(4-metilfenil)fosfina

P{*p*-ani}₃ – tri(4-metoxifenil)fosfina

P{*p*-F-Ph}₃ – tri(4-fluorfenil)fosfina

RMN – Ressonância magnética nuclear

RMN de ¹H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN de ³¹P{¹H} – Ressonância magnética nuclear de fósforo desacoplado de hidrogênio

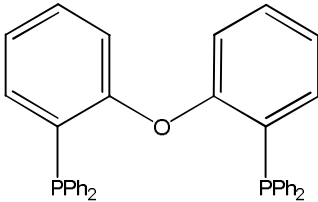
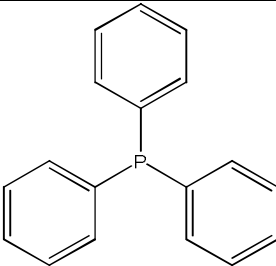
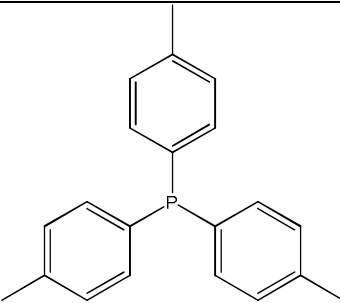
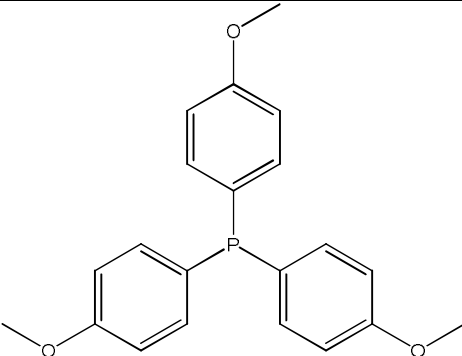
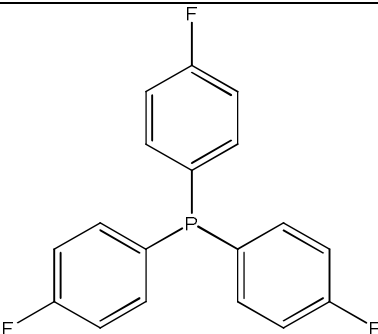
TMS – Tetrametilsilano

TOF – *Turnover number*

TON – *Turnover frequency*

Xantphos – 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno

LISTA DOS LIGANTES

NOME	ESTRUTURA
bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter	
Trifenilfosfina	
tri(4-metilfenil)fosfina	
tri(4-metoxifenil)fosfina	
tri(4-fluorfenil)fosfina	

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 CATÁLISE HOMOGÊNEA E A TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO...	18
1.2 AS REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO NA REDUÇÃO DE CETONAS	19
1.3 MECANISMOS DAS REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO: A FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO HIDRETO	21
1.4 LIGANTES FOSFÍNICOS	23
1.5 LIGANTES HEMILÁBEIS E SUA INFLUÊNCIA NA CATÁLISE	27
1.6 O MONÓXIDO DE CARBONO (CO) COMO LIGANTE	28
1.7 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	29
2 OBJETIVOS	30
2.1 GERAIS	30
2.2 ESPECÍFICOS	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 INSTRUMENTAÇÃO	31
3.1.1 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	31
3.1.2 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	31
3.1.3 ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS	32
3.1.4 ANÁLISE ELEMENTAR	32
3.1.5 ANÁLISES POR CRISTALOGRAFIA DE RAIOS X	32
3.1.6 ANÁLISES DE VOLTAMETRIA CÍCLICA	33
3.2 REAGENTES, PROCEDIMENTOS GERAIS DAS SÍNTESES E RECRISTALIZAÇÃO	33
3.2.1 RECRISTALIZAÇÃO	33
3.2.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS PRECURSORES	34
3.2.2.1 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ E $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$	34
3.2.2.2 <i>TRANS, TRANS, TRANS</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ E <i>TRANS, TRANS, TRANS</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$	34
3.2.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS ESTUDADOS NO TRABALHO	35

3.2.3.1 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(PPh ₃)]PF ₆	35
3.2.3.2 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -tol} ₃)]PF ₆ (<i>p</i> -tol = <i>PARA</i> -TOLUENO).....	35
3.2.3.3 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -ani} ₃)]PF ₆ (<i>p</i> -ani = <i>PARA</i> -ANISOL).....	36
3.2.3.4 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -F-Ph} ₃)]PF ₆ (<i>p</i> -F-Ph = TRI(4-FLUOROFENIL)FOSFINA)).....	36
3.2.3.5 ÍONS COMPLEXOS [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(PPh ₃)] ⁺ , [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -tol} ₃)] ⁺ , [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -ani} ₃)] ⁺ E [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -F-Ph} ₃)] ⁺ COM O BF ₄ ⁻ COMO CONTRAÍON.....	37
3.3 TESTES DE REATIVIDADE.....	37
3.3.1 TESTES DE REATIVIDADE COM DSMO.....	37
3.3.2 TESTES DE REATIVIDADE COM NABH ₄	38
3.4 TESTES CATALÍTICOS.....	38
3.5 FLUXOGRAMA DAS SÍNTESES.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 COMPOSTOS SINTETIZADOS.....	41
4.1.1 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	41
4.1.2 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	44
4.1.2.1 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(PPh ₃)]PF ₆	44
4.1.2.2 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -tol} ₃)]PF ₆ (<i>p</i> -tol = <i>PARA</i> -TOLUENO).....	44
4.1.2.3 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -ani} ₃)]PF ₆ (<i>p</i> -ani = <i>PARA</i> -ANISOL).....	50
4.1.2.4 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -F-Ph} ₃)]PF ₆ (<i>p</i> -F-Ph = TRI(4-FLUOROFENIL)FOSFINA)).....	52
4.1.3 ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	54
4.1.4 ANÁLISE ELEMENTAR.....	58
4.1.5 ANÁLISES POR CRISTALOGRAFIA DE RAIOS X.....	59
4.1.5.1 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(PPh ₃)]BF ₄	59

4.1.5.2 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -ani} ₃)]PF ₆	63
4.1.6 ANÁLISES DE VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	66
4.2 TESTES DE REATIVIDADE.....	67
4.2.1 TESTES DE REATIVIDADE COM O DMSO.....	67
4.2.2 TESTES DE REATIVIDADE COM O NABH ₄	69
4.2.2.1 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	69
4.2.2.1.1 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(PPh ₃)]BF ₄	69
4.2.2.1.2 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -tol} ₃)]BF ₄	73
4.2.2.1.3 [Ru(Cl)(CO)(κ^3 -P,P,O-DPEPhos)(P{ <i>p</i> -ani} ₃)]BF ₄	74
4.2.2.2 ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	75
4.3 TESTES CATALÍTICOS.....	78
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

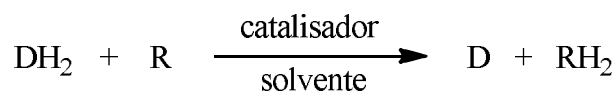
1.1 CATÁLISE HOMOGÊNEA E A TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Os catalisadores são amplamente utilizados na natureza e na indústria e estima-se que até o ano de 2010, 1/6 do valor dos bens produzidos nos países industrializados advinha do uso dessas substâncias ^[1].

Os processos catalíticos nos quais o catalisador se encontra na mesma fase que os reagentes são classificados como catálise homogênea, ao passo que aqueles em que o catalisador e os reagentes compõem uma mistura heterogênea são classificados como catálise heterogênea ^[2].

A indústria emprega a catálise heterogênea em maior extensão em função de algumas das vantagens ofertadas por esse tipo de processo, como por exemplo, a alta estabilidade dos catalisadores a altas temperaturas e a fácil separação do catalisador dos produtos reacionais. Entretanto, a catálise homogênea oferece algumas propriedades que são requeridas por determinados processos catalíticos como a sua alta seletividade e a facilidade de se obter informações das espécies envolvidas no processo catalítico, pois várias técnicas espectroscópicas de fácil acesso podem ser utilizadas, e de empreender modificações no próprio catalisador ^[3].

Grande parte das reações de transferência de hidrogênio são exemplos de reações de catálise homogênea. Essas reações são definidas como a transferência de hidrogênio, mediada por um catalisador, entre unidades moleculares distintas ^[4]. Esse tipo de reação pode ser representado de uma forma geral pela equação do Esquema 1, no qual o composto DH_2 , potencial doador de hidrogênio, transfere o que corresponde a uma molécula de hidrogênio (H_2) para o composto R, substância receptora de hidrogênio.



ESQUEMA 1 – REPRESENTAÇÃO GERAL DE UMA REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Como sugere a equação do Esquema 1, na reação de transferência de hidrogênio, o composto doador de hidrogênio é distinto do hidrogênio molecular. Por esse motivo, esse tipo de reação surge como uma boa alternativa à hidrogenação comum na redução de compostos orgânicos que contêm insaturações, uma vez que a mesma pode ser realizada sob condições mais brandas ^[5], podendo ser realizada por meio de uma simples agitação da mistura reacional, não requerendo um aparato específico para suportar as altas pressões de hidrogênio molecular ^[6] e diminuindo o risco de uma explosão.

Como fonte de hidrogênio para esse tipo de reação, uma grande variedade de compostos pode ser utilizada. O 2-propanol (ou isopropanol) tem recebido destaque para esse fim em função de algumas de suas propriedades bastante favoráveis, tais como a sua baixa toxicidade, estabilidade, baixo custo de obtenção, capacidade de dissolver vários compostos orgânicos^[7] e a possibilidade de sua utilização não só como fornecedor de hidrogênio, mas também como solvente na reação^[8].

A utilização do próprio doador de hidrogênio como solvente da reação constitui um grande trunfo do uso do isopropanol, já que determinadas reações de transferência de hidrogênio estabelecem um equilíbrio químico, ocorrendo também no sentido inverso ao apresentado no Esquema 1, ou seja, no sentido de oxidação do substrato^[9]. Sendo o doador o próprio solvente da reação, ele estará em grande quantidade, o que favorece o sentido direto da reação.

1.2 AS REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO NA REDUÇÃO DE CETONAS

Compostos de diversas funções orgânicas podem ser eficientemente reduzidos por meio das reações de transferência de hidrogênio, dentre os quais estão os compostos carbonílicos alfa-beta insaturados^[10; 11], nitro e azocompostos^[12], iminas^[13], aldeídos^[14] e cetonas^[15].

As reações de redução de compostos carbonílicos, em especial em cetonas, estão entre os processos químicos mais importantes para a indústria química e farmacêutica^[16]. A forma mais empregada para esse fim utiliza o borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor, em função desse composto ser

comercialmente disponível a um preço relativamente baixo e na forma de pó, pastilha ou em solução básica ^[17].

A possibilidade do emprego de reações de transferência como uma alternativa em reações de redução de cetonas é bastante atrativa, especialmente em reações de larga escala, por se tratar de uma reação catalítica, evitando a necessidade da utilização de uma grande quantidade do agente redutor ^[18].

Conforme afirmado anteriormente, a transferência de hidrogênio é mediada por um catalisador. Vários catalisadores podem ser empregados para esse fim, dentre os quais estão complexos de vários metais de transição. Na redução de cetonas por esse tipo de reação, os complexos de rutênio são relatados como sendo os catalisadores mais eficientes ^[19].

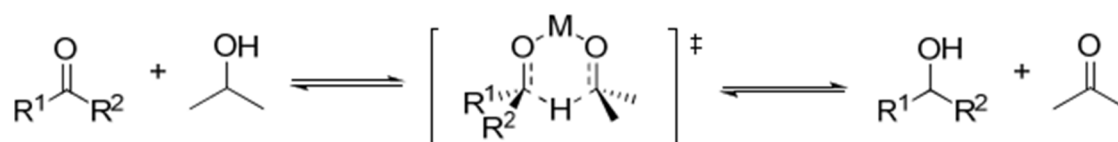
Recentemente, Cavarzan e colaboradores ^[20] relataram a obtenção de taxas acima de 80 % de redução da acetofenona no período de 4 horas de reação para uma série de complexos de rutênio contendo o monóxido de carbono e ligantes fosfínicos como a trifenilfosfina e a tri(4-metilfenil)fosfina. Um dos complexos atingiu uma taxa de 96% de conversão no mesmo período. Baratta e colaboradores também relataram taxas de conversão da acetofenona em 1-feniletanol acima de 80% para complexos de rutênio contendo ligantes fosfínicos e amínicos em apenas alguns minutos ^[21].

A análise comparativa da eficiência entre diferentes catalisadores pode ser feita através de um parâmetro denominado de *turnover frequency* (TOF). O TOF pode ser definido como o número de revoluções do ciclo catalítico por unidade de tempo ^[22]. O número de revoluções do ciclo catalítico, ou em outras palavras, de mols do substrato convertidos em produto para cada mol do catalisador, é denominado de TON, ou *turnover number*.

Nos estudos de Cavarzan e colaboradores ^[20], são relatados valores de TOF que vão de 333 a 547 h⁻¹. Baratta e colaboradores relataram resultados mais satisfatórios, com valores de TOF partindo de 2400 e atingindo 300000 h⁻¹.

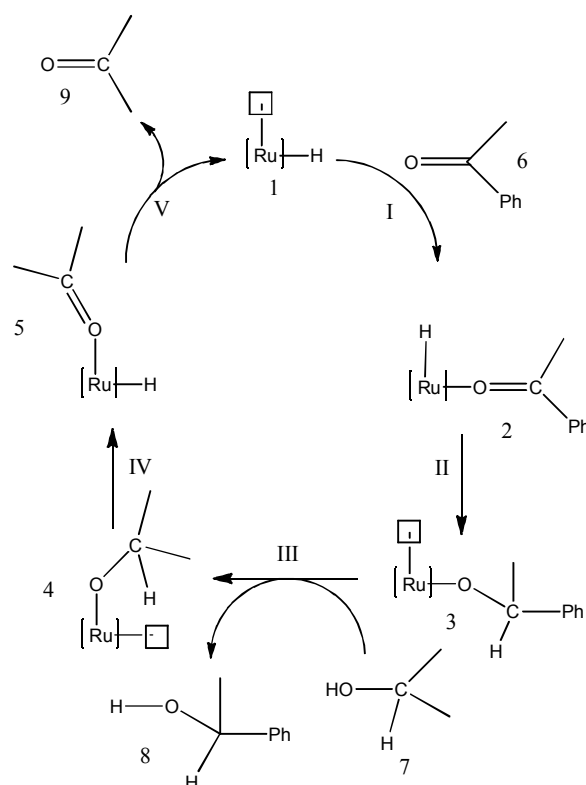
1.3 MECANISMOS DAS REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO: A FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO HIDRETO

A reação de transferência de hidrogênio possui mecanismos distintos para catalisadores dos elementos do grupo principal e para catalisadores de metais de transição. Em reações catalisadas por compostos dos elementos do grupo principal, o mecanismo se processa por meio da formação de um estado de transição composto por um anel de seis membros no qual o substrato e o doador de hidrogênio se coordenam simultaneamente ao metal^[23], como pode ser visto no Esquema 2 ^[24].



ESQUEMA 2 – REPRESENTAÇÃO DE UMA REAÇÃO GENÉRICA DE TRANSFERÊNCIA DIRETA DE HIDROGÊNIO

Quando se utiliza de catalisadores de metais de transição, a transferência de hidrogênio ocorre via a formação de um complexo hidreto, como pode ser observado no mecanismo para a reação de transferência de hidrogênio de cetonas representado no Esquema 3, adaptado de Clapham e colaboradores ^[25]. Nesse mecanismo, o quadrado representa um sítio vago, disponível para a coordenação do hidreto.



ESQUEMA 3 – MECANISMO GERAL PARA A REDUÇÃO DE CETONAS VIA REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Na etapa III do mecanismo do Esquema 3, o álcool utilizado como doador de hidrogênio se coordena ao centro metálico. Para que essa etapa ocorra de uma forma mais efetiva, faz-se necessário a atuação de um agente promotor que retire o hidrogênio do grupo hidroxila na forma de próton (H^+) transformando o álcool em um alcóxido que então se coordena ao centro metálico. Como agente promotor, é comum utilizar-se uma base forte como o hidróxido de sódio (NaOH) ^[8].

No mecanismo do Esquema 3, pode-se observar ainda que na etapa IV um complexo mono-hidreto é formado, porém o mecanismo dessa reação pode se processar também por meio da formação de um complexo di-hidreto^[26]. Como o mecanismo desse tipo de reação envolve a formação de um complexo hidreto (sendo um mono- ou um di-hidreto), a averiguação da possibilidade da formação de uma espécie dessa natureza e a sua estabilidade é bastante útil para avaliar a atividade catalítica de um complexo.

1.4 LIGANTES FOSFÍNICOS

Os ligantes fosfínicos constituem uma classe de ligantes bastante estudada e empregada em potenciais catalisadores de hidrogenação desde a descoberta da eficiente atuação do $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ feita por Wilkinson e colaboradores em 1971 [27].

A ligação desses ligantes com o centro metálico pode ser interpretada como sendo resultante de uma ligação σ , promovida pela doação de um par de elétrons livre no átomo de fósforo para o centro metálico, e de uma retroligação promovida pela transferência de densidade eletrônica do metal para o átomo de fósforo. A retroligação ocorre nesse caso porque as fosfinas possuem um orbital σ^* com simetria adequada para se sobrepor aos orbitais “d” do metal, como pode ser observado na Figura 1.

O grande interesse voltado para os ligantes fosfínicos advém principalmente de sua versatilidade. Em fosfinas terciárias, por exemplo, alterando-se os grupos diretamente ligados ao átomo de fósforo (grupos R da sua representação genérica PR_3) pode-se modificar de uma forma sistemática e previsível as suas propriedades eletrônicas e estéricas. Substituindo-se o grupo R por um grupo mais eletronegativo, por exemplo, o orbital utilizado por esse grupo para se ligar ao fósforo é de menor energia (Figura 1) [28]. Com isso, o orbital σ^* das ligações P–R também se torna mais estável e a contribuição do átomo de fosforo aumenta, o que favorece a retroligação [1].

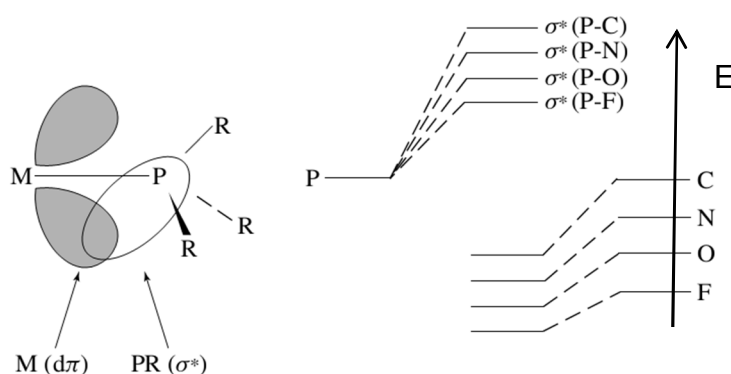


FIGURA 1 – INTERAÇÃO ENTRE UM ORBITAL D DO METAL E O ORBITAL Σ^* DE UM LIGANTE FOSFÍNICO GENÉRICO E EFEITO DA MUDANÇA NO ÁTOMO DIRETAMENTE LIGADO AO FÓSFORO NOS NÍVEIS ENERGÉTICOS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO LIGANTE

Em se tratando das triarilfosfinas, a presença de substituintes nos anéis aromáticos influencia sobremaneira na forma como esses compostos se ligam ao centro metálico em um complexo.

A primeira abordagem quantitativa dos efeitos eletrônicos dos substituintes foi feita por Hammett ^[29] através da equação do Esquema 4. A equação de Hammett, como é conhecida, relaciona as constantes de equilíbrio – ou constantes de velocidade – de uma dada reação envolvendo compostos que possuem anéis aromáticos substituídos, representados por Ph–X. Nesta equação, K_0 corresponde à constante de equilíbrio para a reação da espécie que contém hidrogênio no lugar do substituinte; K se trata da constante de equilíbrio da mesma reação, porém para o composto contendo o anel substituído; σ é uma constante característica do grupo substituinte e ρ é uma constante de proporcionalidade relacionada com a natureza e as condições de reação^[30].

$$\log \left(\frac{K}{K_0} \right) = \sigma \rho$$

ESQUEMA 4 – EQUAÇÃO DE HAMMETT

Em seus estudos, Hammett determinou uma série de constantes de substituintes (σ) a partir da reação de desprotonação do ácido benzoico e de derivados deste contendo os mesmos. Alguns dos resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 1.

TABELA 1 – CONSTANTES σ DE ALGUNS SUBSTITUINTES COMUMENTE ENCONTRADOS

Substituinte	σ_{para}	σ_{meta}
-NH ₂	-0,66	-0,04
-OH	-0,37	0,12
-CH ₃	-0,17	-0,07
-OCH ₃	-0,27	0,12
-H	0,00	0,00
-Ph	-0,01	0,06
-F	0,06	0,34
-Cl	0,23	0,37

-Br	0,25	0,39
-I	0,28	0,35
-CO₂R	0,45	0,37
-CF₃	0,54	0,43
-CN	0,68	0,56
-CHO	0,22	-
-NO₂	0,78	0,71

A magnitude e o sinal de σ dependem da posição do substituinte, como se pode ver na Tabela 1, e de quão este é doador ou receptor de densidade eletrônica. Um valor negativo de σ refere-se a um substituinte doador de densidade eletrônica, já um valor positivo, a um substituinte retirador.

Os valores de constante de substituinte obtidos por Hammett demonstram claramente a influência dos substituintes nas propriedades de determinados compostos, como a sua acidez ou basicidade, podendo ser correlacionados inclusive aos valores de pKa. As arilfosfinas tri(4-fluorfenil)fosfina, trifenilfosfina, tri(4-metilfenil)fosfina e tri(4-metoxifenil)fosfina, por exemplo, apresentam os seguintes valores de pKa: 1,97; 2,73; 3,84 e 4,57, respectivamente ^[31]. Os valores de pKa desses compostos seguem uma ordem que reflete as constantes de substituintes obtidas por Hammett, de acordo com a Tabela 1.

Dentre os efeitos eletrônicos, a variação nos valores da constante σ é uma consequência, principalmente, do efeito indutivo e do efeito de ressonância e diante disso, algumas abordagens derivadas do estudo de Hammett tratam a constante σ como sendo o somatório de duas outras constantes, a constante relativa à contribuição do efeito indutivo (σ_I) e a constante resultante do efeito de ressonância (σ_R).

Os diferentes valores de σ para diferentes posições de substituição são resultantes de uma maior ou menor contribuição desses efeitos. Na substituição em *meta*, por exemplo, a contribuição do efeito de ressonância é praticamente nula e, portanto, o efeito indutivo é predominante. A substituição em *orto* é desconsiderada nessas discussões porque nesse caso o efeito estérico, que não é considerado nessa abordagem, tem um papel crucial.

Conforme dito anteriormente, parte da versatilidade das fosfinas se deve também à possibilidade da variação da influência nas propriedades estéricas, pois alterando-se os grupos R das monofosfinas ou simplesmente os substituintes em arilfosfinas, pode-se chegar a efeitos desejados. Para avaliar o efeito estérico promovido pelas fosfinas, ou por seus substituintes utiliza-se um parâmetro chamado ângulo de cone de Tolman ^[32]. Alguns estudos demonstram que há uma correlação linear entre o ângulo de cone e constantes cinéticas^[33] e constante de equilíbrio^[34] de várias reações ou ainda entre o ângulo de cone e a velocidade de reações de substituição de ligantes nas quais os complexos que contem ligantes fosfínicos tomam parte.

Para a obtenção do ângulo de cone, traça-se um cone imaginário tangenciando a porção mais externa dos grupos R da fosfina, tendo-se como vértice o centro metálico. O ângulo de cone (θ) consiste então no ângulo de abertura desse cone ^[32]. O “cone” e seu ângulo θ podem ser vistos com maior clareza na Figura 2 ^[35].

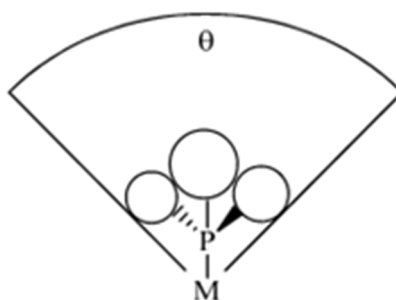


FIGURA 2 – MODELO SIMPLIFICADO DE UM LIGANTE FOSFÍNICO MONODENTADO EVIDENCIANDO SEU ÂNGULO DE CONE

Outra vantagem que as fosfinas apresentam diz respeito ao fato do fósforo-31 (³¹P), que ocorre com 100% de abundância natural, ser facilmente observado por meio da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)^[1]. Esse fato permite que informações estruturais a respeito do modo de coordenação da fosfina, sua fluxionalidade e da própria reatividade do complexo sejam obtidos.

A possibilidade de formação de ligantes polidentados também pode ser apontada como uma vantagem que as fosfinas possuem. Os ligantes fosfínicos polidentados apresentam uma série de propriedades desejadas, das quais pode-se citar a redução da acidez do centro metálico e a possibilidade de se obter

informações estruturais detalhadas de complexos que as contenha como ligantes^[36]. Essa última característica advém da possibilidade do acoplamento magnético entre os átomos de fósforo, o qual gera sinais com multiplicidades e constantes de acoplamento características na técnica de espectroscopia de RMN de ^{31}P desacoplado de ^1H (RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$).

1.5 LIGANTES HEMILÁBEIS E SUA INFLUÊNCIA NA CATÁLISE

A atividade catalítica de um complexo depende em grande parte das espécies coordenadas ao centro metálico^[37]. No mecanismo do Esquema 3, por exemplo, observa-se que deve haver um sítio vago para que o substrato se coordene e o mecanismo prossiga. Esse sítio vago pode ser fornecido pelos próprios ligantes. Se um dos ligantes for suficientemente forte para conferir estabilidade para que o catalisador seja formado e regenerado e ao mesmo tempo lábil para dar lugar ao substrato e ao hidreto, por exemplo, a reação pode ocorrer naturalmente. Esse balanço entre estabilidade e labilidade pode ser eficientemente alcançado por meio do uso de ligantes fosfínicos polidentados tendo o oxigênio, além do fósforo, como átomo doador^[38]. Ligantes desse tipo são denominados de hemilábeis.

Ligantes hemilábeis possuem distintos átomos doadores e, portanto com diferente caráter ácido/base de Pearson, de modo que a sua interação com o metal se efetua de forma mais ou menos efetiva. Em um complexo de Ru(II) , por exemplo, o átomo de oxigênio por ser mais duro se coordena mais fracamente com o centro metálico que tem uma característica mais próxima de um metal macio^[39]. Esse átomo de oxigênio então pode se descoordenar ou ser substituído mais facilmente do que o(s) átomo(s) de fósforo, o(s) qual(is) possuem uma menor dureza.

Um exemplo de um ligante que pode apresentar hemilabilidade é o bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter, conhecido como DPEphos (Figura 3). Complexos contendo o DPEphos como ligante são relatados como tendo uma boa atividade catalítica na redução de cetonas por transferência de hidrogênio. Esse composto é capaz de formar complexos tendo-o como um ligante bidentado – através da coordenação de seus dois átomos de fósforo –, tridentado meridional e tridentado facial – coordenado pelos dois átomos de fósforo e o átomo de oxigênio – ou em ponte – coordenado pelos dois átomos de fósforo.

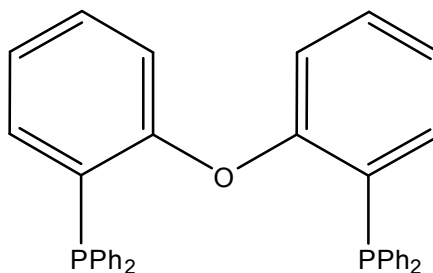
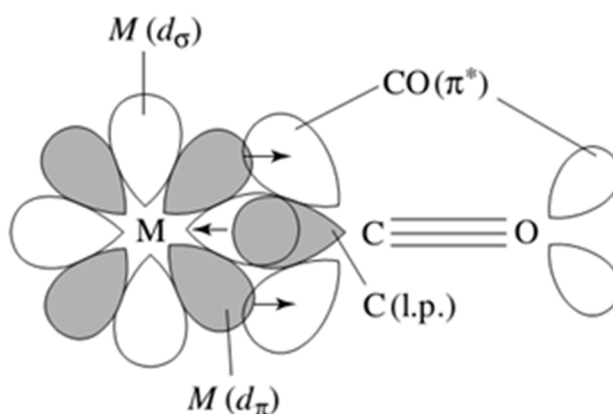


FIGURA 3 – ESTRUTURA MOLECULAR DO DPEPHOS

1.6 O MONÓXIDO DE CARBONO COMO LIGANTE

A formação da ligação metal–carbono do monóxido de carbono é vista, assim como a ligação metal-fosfina descrita no tópico anterior, como resultante de forma sinérgica da doação de densidade eletrônica do tipo σ do CO para o metal e, em contrapartida, do tipo π do metal para o ligante. A diferença em relação aos ligantes fosfínicos reside no fato de que o orbital receptor do CO é o orbital π^* , conforme representado na Figura 4. Evidências experimentais suportam que a segunda interação, do metal para o ligante, é a principal contribuinte para a estabilidade da ligação M–CO ^[1].

FIGURA 4 – INTERAÇÕES ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO DO CO COM O METAL ^[28]

Esse tipo de ligação apresentado para o CO como ligante tem uma consequência bastante interessante sobre a ligação tripla entre o átomo de carbono e o oxigênio. Quanto mais forte é a ligação metal-carbono, mais fraca se torna a ligação carbono-oxigênio. Isso é decorrente do fato de que a retroligação promove

uma doação de densidade eletrônica para um orbital antiligante do CO, de tal forma que a ordem de ligação para este diminua e, portanto, a ligação enfraqueça ^[40]. A ocorrência desse efeito pode ser visualizada por meio da análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Para o CO gasoso, a banda de estiramento para a ligação carbono-oxigênio aparece em 2143 cm^{-1} . Para complexos contendo o CO como ligante, a frequência de estiramento para a mesma ligação é menor devido ao já citado enfraquecimento da ligação, se situando na região de 2100 a 1700 cm^{-1} ^[1].

O comprimento da ligação C–O do monóxido de carbono coordenado é influenciado também pela natureza dos demais ligantes. Por exemplo, a frequência dos estiramentos da ligação CO aumenta conforme grupos mais eletronegativos são inseridos na fosfina representada por “L” no complexo $\text{Ni(CO)}_3\text{L}$ (L= fosfina): PMe_3 (1982 cm^{-1}) < PPh_3 (1990 cm^{-1}) < P(OEt)_3 (1996 cm^{-1}) < PPhCl_2 (2016 cm^{-1}) ^[41]. Isso ocorre porque a substituição de um determinado ligante por outro que possui um grupo com maior eletronegatividade faz com que o ligante fosfínico tenha um menor caráter doador de densidade eletrônica. Com isso, a retroligação entre o centro metálico e o monóxido de carbono é desfavorecida e a ligação C–O se fortalece.

1.7 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Conforme exposto nos tópicos precedentes, as reações de transferência de hidrogênio surgem como uma boa alternativa para a redução de cetonas. Sabendo-se que os complexos de rutênio contendo ligantes fosfínicos apresentam uma atividade catalítica favorável para esse tipo de reação, o estudo da forma como esses ligantes se coordenam e, portanto, interagem com o centro metálico, e da influência que essa interação mais ou menos efetiva pode ter sobre essa atividade, se demonstram bastante atraentes.

A análise da influência dos ligantes fosfínicos é algo extremamente útil por constituir um importante parâmetro no desenvolvimento de novos catalisadores que venham a possuir maiores atividades catalíticas. Isso é possível graças a já citada versatilidade que esses compostos possuem como ligantes.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Os objetivos gerais deste trabalho consistem na síntese e caracterização de compostos de rutênio contendo, como ligantes, o DPEphos, o monóxido de carbono e monofosfinas e na análise da influência da variação dos ligantes monofosfínicos na atividade catalítica desses compostos em reações de transferência de hidrogênio.

2.2 ESPECÍFICOS

Esse trabalho tem como objetivos específicos os seguintes:

1. Síntese dos complexos precursores: $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$, *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ e *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$;
2. Síntese dos íons complexos $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]^+$, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]^+$ e $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3)]^+$.
3. Caracterização de todos os compostos obtidos pelas seguintes técnicas: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H , espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectrometria de massas, cristalografia de raios X, análise elementar e voltametria cíclica;
4. Realização de testes de reatividade dos compostos obtidos frente ao borohidreto de sódio (NaBH_4) e ao dimetilsulfóxido (DMSO) para verificação da possível formação de complexos hidreto e para avaliar a possível dissociação da monofosfina;
5. Realização de testes catalíticos dos compostos sintetizados na redução da acetofenona via transferência de hidrogênio e seu acompanhamento através da ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$;

6. Análise dos resultados obtidos através das técnicas empregadas na caracterização dos compostos e no acompanhamento dos testes de reatividade;
7. Análise do efeito da variação dos ligantes monofosfínicos na atividade catalítica dos compostos sintetizados em reações de transferência de hidrogênio;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho das amostras sólidas foram realizadas em pastilhas de KBr, em um espectrofotômetro BOMEM disponível no Departamento de Química da UFPR. Nas amostras em solução, os compostos foram solubilizados em diclorometano e inseridos em uma cela própria para esse tipo de análise. Estas análises foram realizadas em um espectrômetro Excalibur series FT-IR da BIORAD também disponível no Departamento de Química da UFPR. Os espectros foram obtidos em um intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.1.2 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas em um espectrômetro BRUKER Model DRX 200 MHz; 4,7 Tesla NMR e em um espectrômetro BRUKER Model DRX 400 MHz; 9,4 Tesla NMR, situados no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ possuem deslocamentos químicos em ppm determinados em relação ao ácido fosfórico (H_3PO_4) presente em uma solução de

D₂O contida no interior de capilares de 50 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro inseridos nas amostras preparadas para análise. Vale ressaltar que o solvente utilizado para a preparação das amostras para as análises de RMN de ³¹P{¹H}, o clorofórmio, não estava marcado com deutério.

As análises de RMN de ¹H foram realizadas utilizando-se o clorofórmio marcado com deutério (CDCl₃) como solvente e os deslocamentos químicos são determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS).

3.1.3 ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS

As análises por espectrometria de massas foram empreendidas em um espectrômetro LTQ-XL Quadrupolo Linear Íon Trap da Thermo Scientific equipado com uma fonte ESI disponível no Departamento de Química da UFPR.

3.1.4 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar dos compostos 1, 2 e 3 foi realizada em um analisador elementar automático para análise de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio modelo FLASH situado na Universidade Federal de Uberlândia (UFU) sob a responsabilidade do professor Dr. André Luiz Bogado. Os valores teóricos foram obtidos utilizando-se o software Chemdraw Ultra 10.0 ^[42].

3.1.5 ANÁLISES POR CRISTALOGRAFIA DE RAIOS X

As análises por cristalografia de raios X foram realizadas em um Difratorômetro Automático Kappa CCD, disponibilizado pelo professor Javier Alcides Ellena do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). A coleta de dados foi realizada em uma temperatura de 298 K utilizando-se a radiação monocromática MoK α (γ = 0,71073). A determinação estrutural e o refinamento foram empreendidos por meio dos softwares WinGX ^[43] e SHELX ^[44], respectivamente.

3.1.6 ANÁLISES DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

As análises de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat. Para a realização das medidas, utilizou-se eletrodos de platina (eletrodo de trabalho e contra-eletrodo) e de prata/nitrato de prata (Ag/AgNO_3), $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, como eletrodo de referência. O eletrólito usado para a manutenção da força iônica do meio foi o perclorato de tetrabutilamônio (PTBA), com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e o solvente utilizado em todas as análises foi o diclorometano.

3.2 REAGENTES, PROCEDIMENTOS GERAIS DAS SÍNTESES E RECRISTALIZAÇÃO

Os complexos precursores e os demais compostos foram sintetizados de acordo com a descrição detalhada nos tópicos abaixo. Os reagentes usados foram obtidos da Sigma-Aldrich[®], com exceção do cloreto de rutênio (III) hidratado (Johnson Matthey[®]) e da tri(4-metoxifenil)fosfina (Alfa Aesar[®]). Todas as sínteses foram realizadas em atmosfera de argônio tratado por uma coluna de sílica, cloreto de cálcio e óxido de manganês. Os solventes utilizados (diclorometano, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, éter etílico e hexano) foram tratados de acordo com Amarego e Perrin^[45], com exceção do metanol, e desaerados. O metanol foi tratado também de acordo com Amarego e Perrin^[45], porém adicionando-se potássio metálico em substituição ao sódio. Essa substituição foi realizada devido ao fornecimento acidental de potássio no lugar de sódio metálico.

3.2.1 RECRISTALIZAÇÃO

Todos os compostos sintetizados foram submetidos ao processo de recristalização utilizando-se a técnica da difusão lenta de um solvente em outro, adaptado de Silvio Cunha ^[46]. Para realizar a recristalização, cada um dos compostos foram dissolvidos em 2 mL de diclorometano em um frasco similar ao relatado. Posteriormente, a esse mesmo frasco, adicionou-se 8 mL de hexano. A mistura foi mantida no frasco até que os cristais foram formados.

3.2.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS PRECURSORES

3.2.2.1 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$

Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**A**) e $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$ (**B**) foram sintetizados de forma similar à descrita por Stephenson e colaboradores ^[47]. Inicialmente, adicionou-se 0,50 g de cloreto de rutênio (III) a 15 mL de metanol. A mistura formada foi mantida sob refluxo por 15 minutos. Após esse tempo, adicionou-se 85 mL de metanol e 3,0 g de trifenilfosfina (para a síntese do complexo A) ou tri(4-metilfenil)fosfina (para a síntese do complexo B). Essa mistura então foi então mantida em refluxo e sob agitação por 4 horas. Por fim, a mesma foi filtrada e o sólido foi lavado com éter etílico e hexano, e seco a vácuo.

3.2.2.2 *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ e *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$

A síntese dos complexos *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ (**C**) e *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$ (**D**) foi realizada a partir de uma adaptação do procedimento reportado por Gomez-Benitez e colaboradores ^[48]. Inicialmente, adicionou-se 3 mL de N,N-dimetilformamida a um balão de reação de 50 mL. Na sequência, este balão foi posto em um sistema semelhante ao representado na Figura 5. Nesse sistema, o monóxido de carbono é gerado através da desidratação do ácido fórmico (HCOOH) promovida pelo ácido sulfúrico (H_2SO_4).

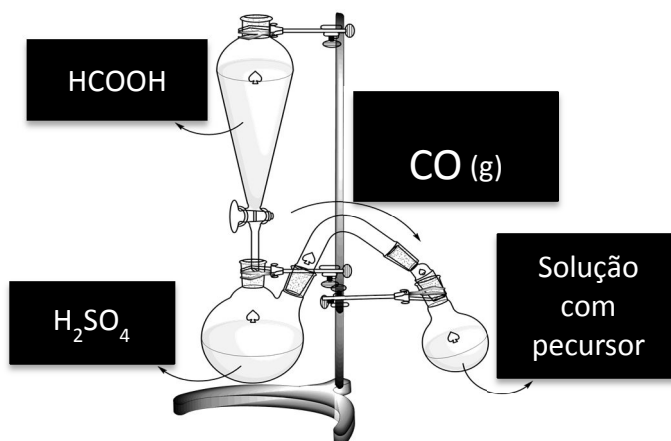


FIGURA 5 – APARATO UTILIZADO PARA GERAÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO

O gás então foi borbulhado por meio de uma cânula por cerca de 2 minutos no solvente presente no balão, o qual foi fechado por um septo. Logo em seguida, adicionou-se 0,59 g de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (para a síntese do complexo A) ou $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$ ^[47] (para a síntese do complexo B) e a suspensão formada foi mantida sob atmosfera de CO, sendo borbulhada por 6 horas. Ao término desse tempo, o sólido presente na mistura alterou sua coloração de marrom para amarelo, evidenciando a ocorrência da reação desejada ^[48].

Por fim, adicionou-se éter etílico à mistura para instigar a formação de uma maior quantidade de sólido, que foi filtrado, lavado com éter etílico e seco a vácuo. Procedendo-se dessa forma, obteve-se 0,34 g do complexo desejado, com rendimento de 70%.

3.2.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS ESTUDADOS NO TRABALHO

3.2.3.1 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$

O composto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ (**1**) foi sintetizado por meio da adição de 0,051 g (0,064 mmol) de *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{PPh}_3)_2]$, 0,38 g (0,070 mmol) de DPEphos (bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter) e 0,013 g (0,071 mmol) de hexafluorofosfato de potássio (KPF_6) a 5 mL de metanol em um frasco de Schlenk. A mistura foi mantida em agitação a uma temperatura de 90° C por 18 horas. Passado esse tempo, o precipitado formado de cor amarela intensa foi filtrado, lavado com metanol, éter etílico e água destilada e seco a vácuo. Por meio desse procedimento, obteve-se 0,052 g do complexo desejado com um rendimento de 84 %.

3.2.3.2 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]\text{PF}_6$ (*p-tol* = *para*-tolueno)

A síntese do composto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]\text{PF}_6$ (**2**) foi realizada de forma similar a do composto 1. A 5 ml de metanol, foram adicionados 0,035 g (0,039 mmol) de *trans,trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$, 0,021 g (0,040 mmol) de DPEphos e 0,0073 g (0,040 mmol) de KPF_6 , obtendo-se 0,036 g de um sólido amarelo, com rendimento de 81 %.

3.2.3.3 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]\text{PF}_6$ ($p\text{-ani}$ = *para*-anisol)

O composto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]\text{PF}_6$ (**3**) foi sintetizado adicionando-se 0,064 g (0,057 mmol) do composto 1 e 0,061 g (0,17 mmol) de tri(4-metoxifenil)fosfina em 5 mL de diclorometano. A solução formada foi mantida em refluxo por 18 horas. Após esse tempo, o volume da solução foi reduzido a cerca de 2 mL e adicionou-se 4 mL hexano. A mistura formada foi filtrada e o sólido amarelo precipitado foi lavado com água, hexano e éter etílico e seco a vácuo. Por meio desse procedimento, obteve-se 0,049 g com um rendimento de 90 %.

3.2.3.4 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3)]\text{PF}_6$ ($p\text{-F-Ph}$ = tri(4-fluorofenil)fosfina))

A síntese do composto $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3)]\text{PF}_6$ (**4**) foi realizada seguindo duas vias distintas. Uma delas foi realizada de forma similar a do composto 3, adicionando-se ao solvente, 0,023 g (0,024 mmol) do composto de partida e 0,023 g (0,073 mmol) de tri(4-fluorofenil)fosfina, obtendo-se 0,019 g de um sólido amarelo claro.

A outra via foi realizada de uma forma geral do mesmo modo que aquela adotada na síntese do composto 1, apenas algumas alterações foram empreendidas. Nesta síntese, primeiramente, adicionou-se 0,020 g de tricloreto de rutênio (III) e 0,11 g de tri(4-fluorofenil)fosfina e 20 mL de metanol a um frasco do tipo Schlenk. Essa mistura foi mantida em refluxo sob agitação por 4 horas. Feito isso, o solvente foi destilado a vácuo e adicionou-se cerca de 5 mL de N,N-dimetilformamida. O frasco então foi conectado a um sistema similar ao representado na Figura 5 de modo a preencher o seu interior com uma atmosfera de CO gasoso e logo após, a mistura foi mantida em agitação a temperatura ambiente por 6 horas. Por fim, o solvente foi destilado a vácuo e o conteúdo líquido restante foi retirado do frasco e armazenado.

3.2.3.5 SÍNTESE DOS ÍONS COMPLEXOS $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]^+$, $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]^+$ e $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3)]^+$ COM O BF_4^- COMO CONTRAÍON

Testes de solubilidade dos compostos citados nos tópicos anteriores em 2-propanol foram realizados para a verificação de sua viabilidade como catalisador de reações de transferência de hidrogênio. Nestes testes, adicionou-se 10 mg de cada complexo a 10 mL de isopropanol em um balão de 50 mL. A mistura formada foi então posta em agitação em refluxo a uma temperatura de 82° C.

Os testes de solubilidade demonstraram que os complexos citados não possuíam solubilidade apreciável em 2-propanol. Com o intuito de favorecer a solubilidade destes complexos, optou-se por realizar a síntese dos mesmos com um contraíon distinto, o tetrafluorborato (BF_4^-). A síntese dessas espécies foi realizada de forma similar à descrita para as espécies tendo como contraíon o PF_6^- , as quais se encontram descritas nos tópicos 3.1.1 a 3.1.4. A fonte de BF_4^- usada nessas sínteses foi o tetrafluorborato de tetrabutilamônio. Os rendimentos obtidos para a síntese dos compostos $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (**5**), $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]\text{BF}_4$ (**6**), $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]\text{BF}_4$ (**7**) e $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3)]\text{BF}_4$ (**8**) foram de 83%, 80%, 78% e 84%, porém neste último, o rendimento obtido diz respeito ao sólido formado na síntese, o qual constitui uma mistura entre os compostos 5 e 8. Esses compostos demonstraram ser bastante solúveis em 2-propanol quando submetidos aos mesmos testes de solubilidade que os compostos contendo o PF_6^- como contraíon.

3.3 TESTES DE REATIVIDADE

3.3.1 TESTES DE REATIVIDADE COM DMSO

Os testes de reatividade com DMSO tiveram como intuito a avaliação, de forma qualitativa, da força da ligação entre o centro metálico e a monofosfina de cada um dos compostos dando suporte às análises de espectrometria de massas

nos quais a voltagem aplicada no processo de ionização foi variada, conforme descrito, em maiores detalhes, no tópico 4.1.3.

Esses testes foram realizados de duas formas similares, alterando-se apenas os solventes utilizados e a concentração de DMSO. Em um desses testes realizados para cada composto, adicionou-se 0,0067 g do composto a ser analisado e 0,44 mL de DMSO em um tubo de RMN. Esse tubo então foi submetido à análise por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ assim que o DMSO foi adicionado, e em 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 24 horas após a adição deste reagente.

No outro tipo de teste, adicionou-se 0,0067 g de cada composto em estudo, 0,40 mL diclorometano e 0,040 mL de DMSO em um tubo de ensaio. Assim como nos outros testes, o tubo de ensaio foi levado ao espectrômetro de RMN e a análise foi realizada nos mesmos períodos após a adição de DMSO.

3.3.2 TESTES DE REATIVIDADE COM NaBH_4

Os testes de reatividade com o NaBH_4 foram realizados da mesma forma para os compostos 1, 2 e 3 e para os íons complexos destes com o BF_4^- como contra-íon. Para a realização destes testes, adicionou-se aproximadamente 0,05 g de cada um dos compostos e NaBH_4 numa proporção estequiométrica de 1:5, respectivamente, a 5 mL de metanol. A mistura reacional foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 24 horas. Feito isso, a mesma foi filtrada e lavada com algumas gotas de éter etílico. Usou-se pouca quantidade de éter etílico na lavagem para evitar a dissolução da espécie de interesse, pois esta demonstrou ter uma grande solubilidade neste solvente.

3.4 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos com os compostos 1, 2 e 3 foram realizados em um aparato semelhante ao representado na Figura 6, guardadas as devidas proporções, o qual foi posto em um sistema de aquecimento. Na metodologia adotada, adicionou-se ao balão de três bocas, primeiramente, um determinado volume de isopropanol e, posteriormente, o que corresponde à proporção estequiométrica de 1:20:500 de cada um dos compostos, hidróxido de sódio e de acetofenona,

respectivamente. A quantidade de isopropanol adicionada em cada um dos testes foi calculada de tal forma que a solução formada totalizasse um volume de 10 mL.

Vale salientar que, assim como as sínteses dos compostos, os testes catalíticos foram realizados em atmosfera de argônio e que, após a adição de isopropanol, os demais componentes dos testes foram acrescentados na seguinte ordem: acetofenona, composto em estudo e NaOH.

Foram retiradas alíquotas dessa solução em um intervalo de tempo variável, de modo que os resultados pudessem ser tratados adequadamente. Essas alíquotas foram filtradas em colunas de sílica *flash* para a retirada dos catalisadores e, em seguida, foram analisadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (CG-MS). O aparelho utilizado nessas análises está situado no Laboratório de Ecologia Química e Síntese de Produtos Naturais, na UFPR, estando sob responsabilidade do professor Dr. Francisco de Assis Marques.

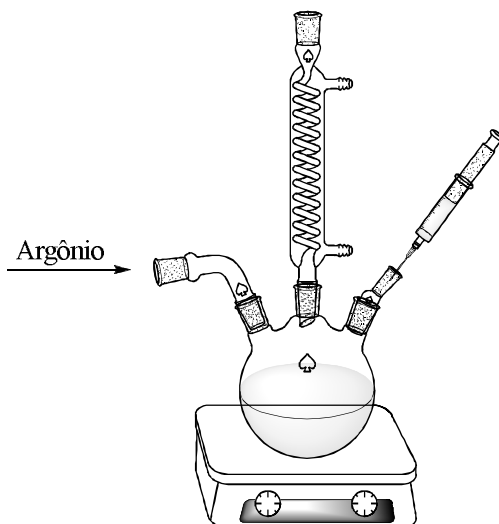
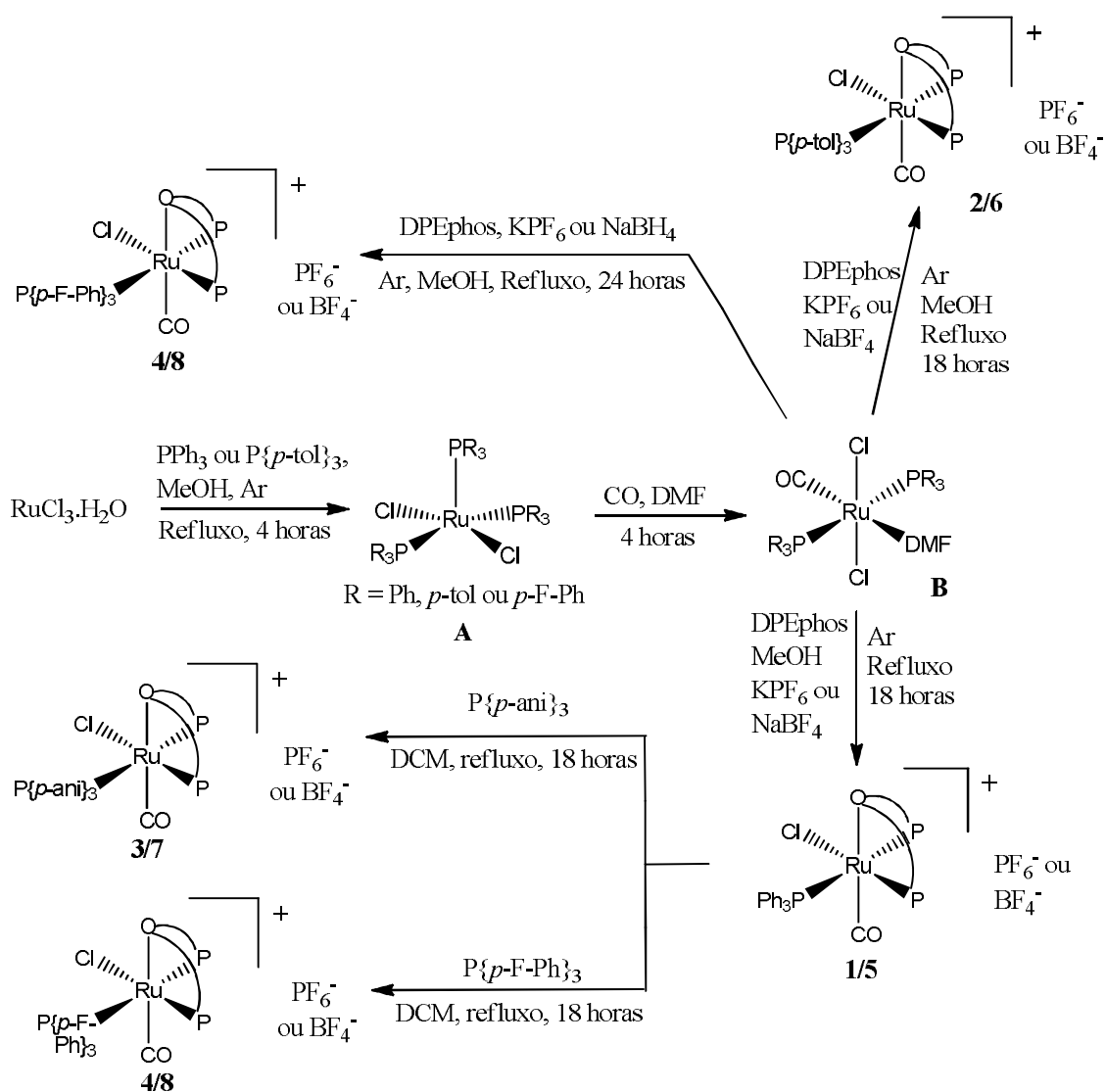


FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DO APARATO UTILIZADO NOS TESTES CATALÍTICOS

3.5 FLUXOGRAMA DAS SÍNTESES



ESQUEMA 5 – ESQUEMA GERAL DAS SÍNTESES DOS PRECURSORES E DOS COMPOSTOS ESTUDADOS NESSE TRABALHO

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSTOS SINTETIZADOS

4.1.1 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros vibracionais obtidos para os compostos 1, 2, 3 e 4 são bastante similares. Nesses espectros, observa-se a presença de um sinal bastante intenso na região de 1980 a 1994 cm^{-1} . Para o composto 1, esse sinal se situa em 1980 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 7. Para os compostos 2, 3 e 4, respectivamente, o mesmo sinal possui um valor de número de onda de 1988, 1987 e 1994 cm^{-1} . Esses sinais são provenientes do estiramento da ligação C–O do monóxido de carbono e indicam a presença deste coordenado ao centro metálico.

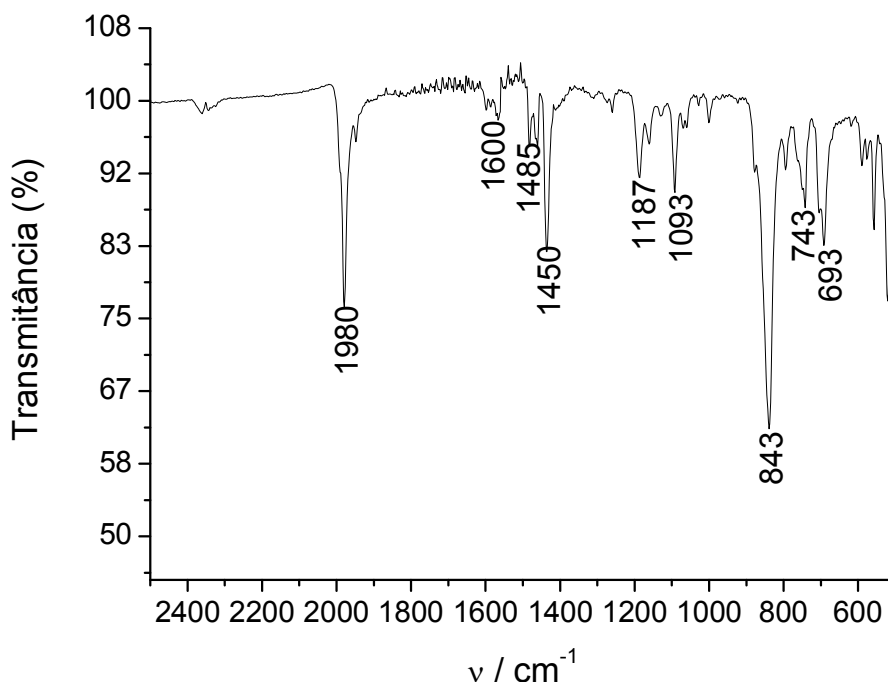


FIGURA 7 – ESPECTRO VIBRACIONAL DO COMPOSTO 1

O valor do número de onda desses estiramentos não reflete a tendência esperada em função do diferente caráter básico dos ligantes monofosfínicos, como pode ser visto com maior clareza na Tabela 2. Esperar-se-ia que esse valor

acompanhasse a ordem de basicidade da monofosfina ($P\{p\text{-ani}\}_3 > P\{p\text{-tol}\}_3 > PPh_3 > P\{p\text{-F-Ph}\}_3$)^[31], entretanto, apenas o valor de estiramento do composto 4 se mostrou em concordância, apresentando um valor superior aos demais. Isso pode ser resultante de interações intermoleculares que estejam ocorrendo na estrutura do sólido.

TABELA 2 – VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ONDA DA BANDA DO CO PARA OS COMPOSTOS 1, 2, 3 E 4 E VALORES DE pKa PARA CADA MONOFOSFINA

Composto analisado	Número de onda da banda do CO (cm ⁻¹)		pKa da monofosfina
	Amostra sólida	Amostra líquida	
Composto 1	1980	1990	2,73
Composto 2	1987	1987	3,84
Composto 3	1988	1986	4,57
Composto 4	1994	-	1,97

Diante dessa possibilidade, optou-se por realizar a análise de FTIR dos compostos em solução. Os espectros desses compostos em solução possuem uma aparência bastante similar entre si e com os espectros obtidos para os mesmos no estado sólido. No que diz respeito ao sinal característico do CO, verifica-se que a banda possui um número de onda de 1990, 1987 e 1986 cm⁻¹ para os compostos de 1, 2 e 3, respectivamente. Entretanto, essa variação é muito pequena de modo que não pode ser racionalizada com segurança tendo-se como base a alteração nas propriedades eletrônicas dos ligantes.

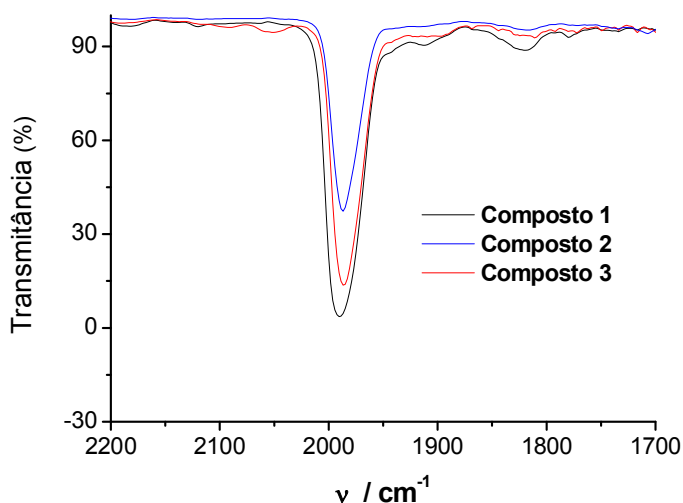


FIGURA 8 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO VIBRACIONAL DOS COMPOSTOS 1, 2 E 3 EM SOLUÇÃO DESTACANDO A REGIÃO DO SINAL DO CO

Completando o espectro vibracional dos compostos de 1 a 4 (representados pelo espectro do composto 1 exibido na Figura 7), sinais que indicam a presença de grupos aromáticos (presentes na monofosfina e da DPEphos) podem ser vistos em 1485 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} (estiramentos das ligações C–C do anel) e na região de 900 a 600 cm^{-1} (deformação angular C–H dos anéis aromáticos). As bandas presentes na região de 1300 a 1000 cm^{-1} são originárias do grupamento éter que constitui o DPEphos^[49] e são características também da presença dos anéis aromáticos ligados aos átomos de fósforos. Estes grupamentos – caracterizados pelo fósforo ligado a anéis aromáticos – também são responsáveis pela banda de média intensidade localizada em 1450 cm^{-1} ^[50].

Ainda no espectro da Figura 7, observa-se uma banda de alta intensidade em 843 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída à presença do PF_6^- como contraíon^[51]. Essa informação sugere a substituição de um dos íons Cl^- por um dos átomos doadores do DPEphos, de modo que o complexo se transforma em um íon carregado positivamente contrabalancado pela presença do PF_6^- .

Os espectros obtidos para os íons complexos contendo o BF_4^- como contraíon são semelhantes aos dos compostos de 1 a 3, exceto pela ausência do sinal em 843 cm^{-1} e pela presença de um sinal em 1080 cm^{-1} , referente ao BF_4^- ^[52].

4.1.2 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

4.1.2.1 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtido para o complexo $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ está representado na Figura 9. Nesse espectro, observa-se a presença de três sinais. O sinal em -144,62 ppm confirma a presença do PF_6^- como contraíon ^[51]. A multiplicidade apresentada por esse sinal é resultante do acoplamento do núcleo de fósforo com os seis núcleos de flúor.

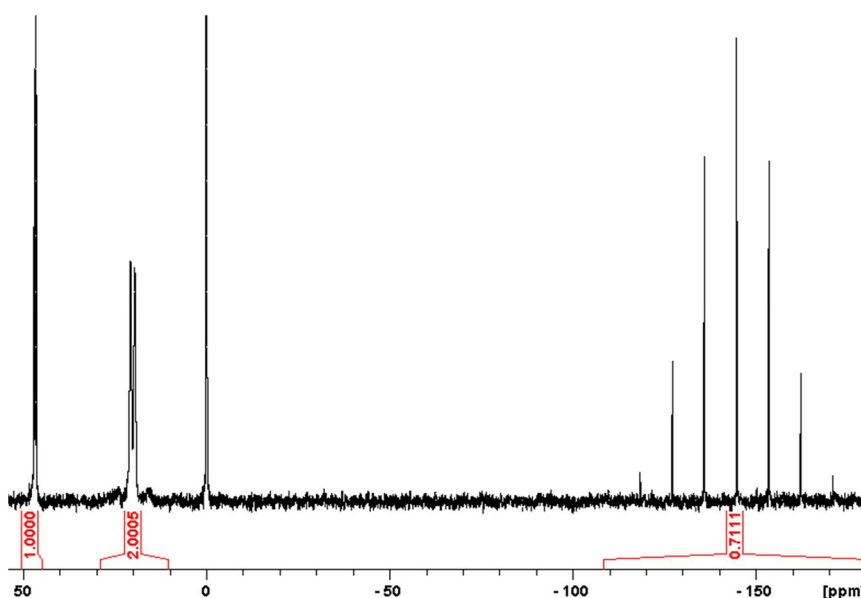


FIGURA 9 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz PARA O COMPOSTO 1 COM A INTEGRAL DE CADA SINAL

O sinal centrado em 46,77 ppm tem a aparência de um tripleto, com constante de acoplamento de 24,2 Hz e uma integração correspondente a um átomo de fósforo e o sinal centrado em 20,22 ppm tem a aparência de um duplo duplete, como pode ser visto na Figura 10 e integração correspondente a 2 átomos de fósforo.

Uma ampliação do espectro da Figura 10 evidencia, contudo, a presença de pequenos picos externos ao sinal em 20,22 ppm. Para avaliar a real presença desses picos, realizou-se a análise de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em um espectrômetro de campo magnético de 9,7 T (162 MHz). A região do espectro desse sinal obtido por

meio dessa técnica está representada na Figura 11. Nessa figura, observa-se claramente a presença de dois picos externos ao “duplo duplete”.

Dessa forma, pode-se supor que esse sinal consiste de dois duplos dupletos, que devido a um forte “efeito telhado”, têm os seus picos internos com alta intensidade e os picos externos com intensidade reduzida. Esse sinal, portanto, deve ser desdobrado em um duplo duplete centrado em 24,49 ppm e outro duplo duplete centrado em 20,71 ppm, cada um com uma constante de acoplamento *trans*^[53], na ordem de 310 Hz e uma constante *cis*^[53] na ordem de 23 Hz e integração que corresponde a um átomo de fósforo.

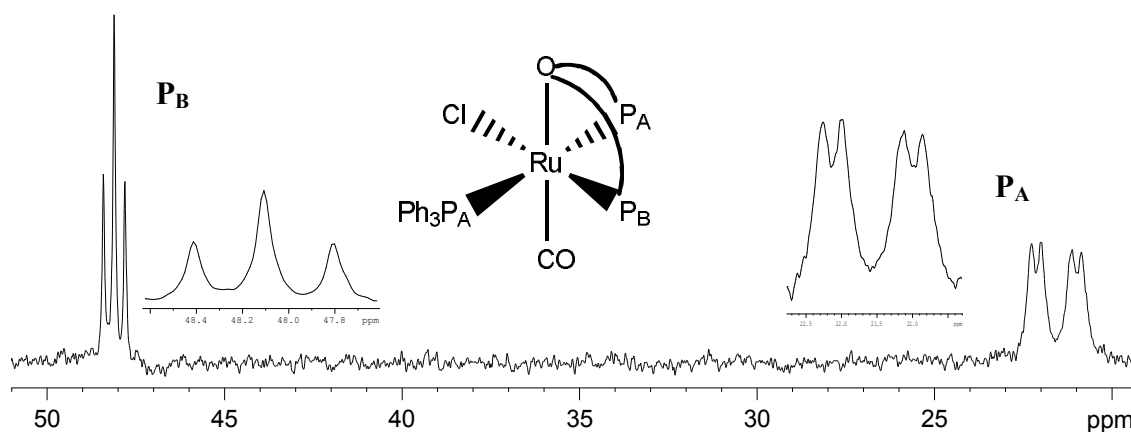


FIGURA 10 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ OBTIDO PARA O COMPOSTO 1 EM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

As integrações dos sinais evidenciam a existência de três átomos de fósforo coordenados. Considerando a existência do contraíon PF_6^- , infere-se, portanto, que a DPEphos se coordenou na sua forma tridentada, substituindo um íon Cl^- , uma monofosfina e o DMF, de modo que o complexo tem como ligantes o DPEphos, uma trifenilfosfina, uma molécula de CO e um íon Cl^- . Como o centro metálico se trata do Ru(II), o PF_6^- aparece como contraíon.

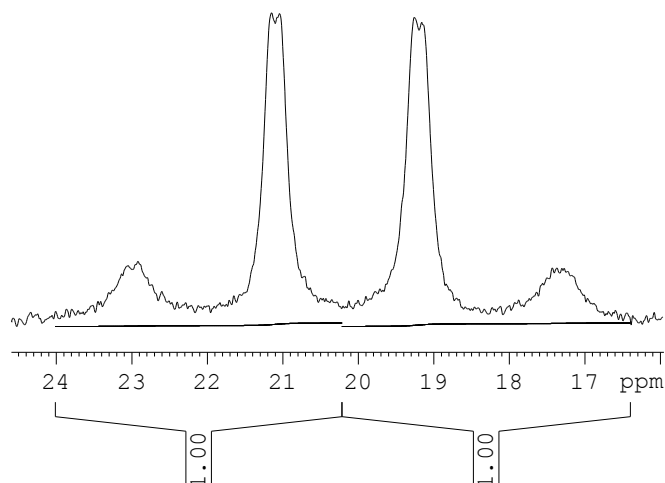


FIGURA 11 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 1 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 162 MHz

Para atribuir os sinais do espectro aos átomos de fósforo correspondentes, é preciso analisar quais as possíveis disposições que a DPEphos e a trifenilfosfina podem assumir no complexo. Nas Figuras 12 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) estão representados os possíveis isômeros do complexo sintetizado. Nas Figuras 12 (a), (b) e (c), a DPEphos está coordenado no modo meridional. Essa disposição pode ser descartada em função dos núcleos de fósforo da DPEphos terem equivalência de deslocamento químico e, dessa forma, um sinal único para ambos seria observado.

No modo de coordenação facial, três estruturas poderiam ser geradas. Essas estruturas estão representadas nas Figuras 12 (d), (e) e (f). A estrutura da Figura 12 (f) forneceria um espectro com três duplos dupletos, porém, os três sinais teriam constantes de acoplamento de pequena magnitude em função da disposição *cis* dos três átomos de fósforo envolvidos, o que não é o caso do espectro obtido, o qual tem apenas um sinal com constante *cis*.

As duas outras estruturas – Figuras 12 (d) e (e) – podem ser apontadas como compatíveis com o espectro. De acordo com essas estruturas, o núcleo de fósforo da DPEphos *trans* ao CO ou ao Cl^- acopla-se em *cis* com os outros núcleos de fósforo da estrutura, gerando o duplo duplete com aparência de tripleto em 46,77 ppm e constante de 24,2 Hz. O outro núcleo de fósforo desse ligante acopla-se em *trans* com o fósforo da trifenilfosfina com uma constante de acoplamento na ordem de 310 Hz e em *cis* com o outro fósforo da DPEphos, com uma constante de acoplamento de 23 Hz, dando origem a um dos duplos dupletos nas proximidades

de 20 ppm. O outro duplo duplete presente nessa região é correspondente ao fósforo da trifenilfosfina, que se acopla com os dois núcleos de fósforo da DPEphos com uma constante *trans* e outra *cis*, de forma similar a um dos fósforos deste ligante.

Dentre essas duas estruturas, a estrutura da Figura 12 (e) é a mais compatível com o espectro devido ao alto valor do deslocamento químico do sinal mais desblindado ser mais próximo do de um núcleo de fósforo *trans* a um íon cloreto do que do núcleo de fósforo *trans* ao monóxido de carbono ^[54].

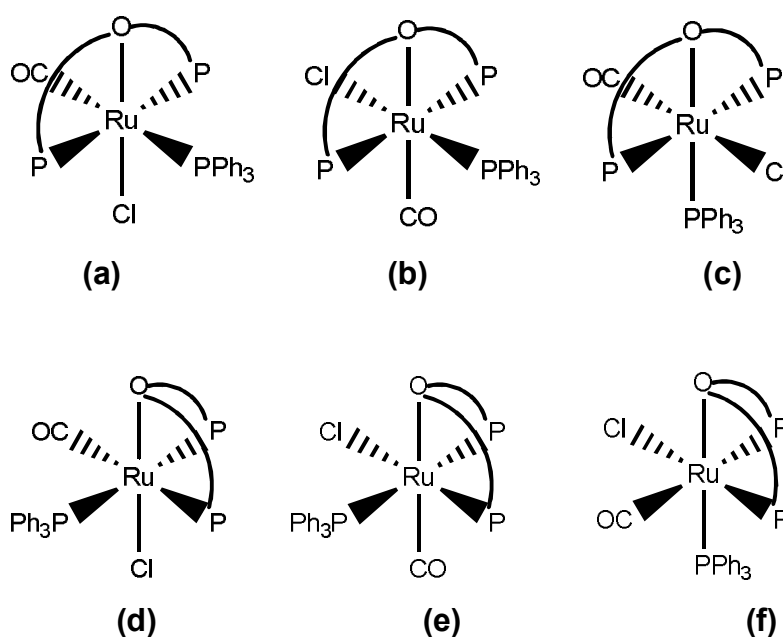


FIGURA 12 – POSSÍVEIS ISÔMEROS FORMADOS POR MEIO DOS DOIS MODOS DE COORDENAÇÃO DO DPEphos (P-O-P)

O espectro de RMN de ^1H do composto 1 está representado na Figura 13. Observa-se nessa figura a presença de vários sinais na região de 6,40 a 8,50 ppm. Esses sinais são originários dos hidrogênios dos anéis aromáticos dos ligantes, exceto o simpleto em 7,27, o qual é proveniente do clorofórmio não deuterado residual. O sinal em 1,68 ppm é referente ao HOD também presente no solvente deuterado utilizado e os sinais de pequena intensidade em 2,17 e 5,30 ppm são provenientes, respectivamente, da acetona e do diclorometano, usados no processo de lavagem dos tubos utilizados.

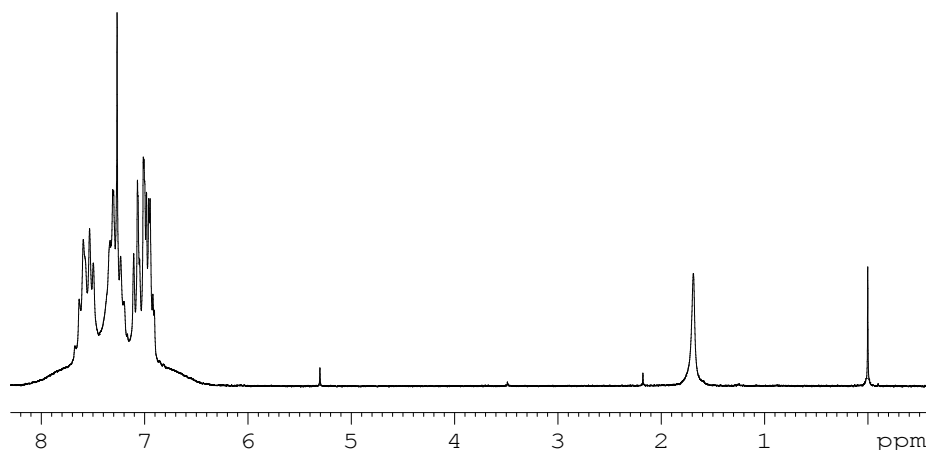


FIGURA 13 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO COMPOSTO 1 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz

4.1.2.2 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]\text{PF}_6$

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto 2 é semelhante ao espectro do composto 1, como pode ser visto na Figura 14. A diferença reside no sinal mais blindado, situado em 20,79 ppm, o qual tem a aparência de tripleto e integração correspondente a dois núcleos de fósforo.

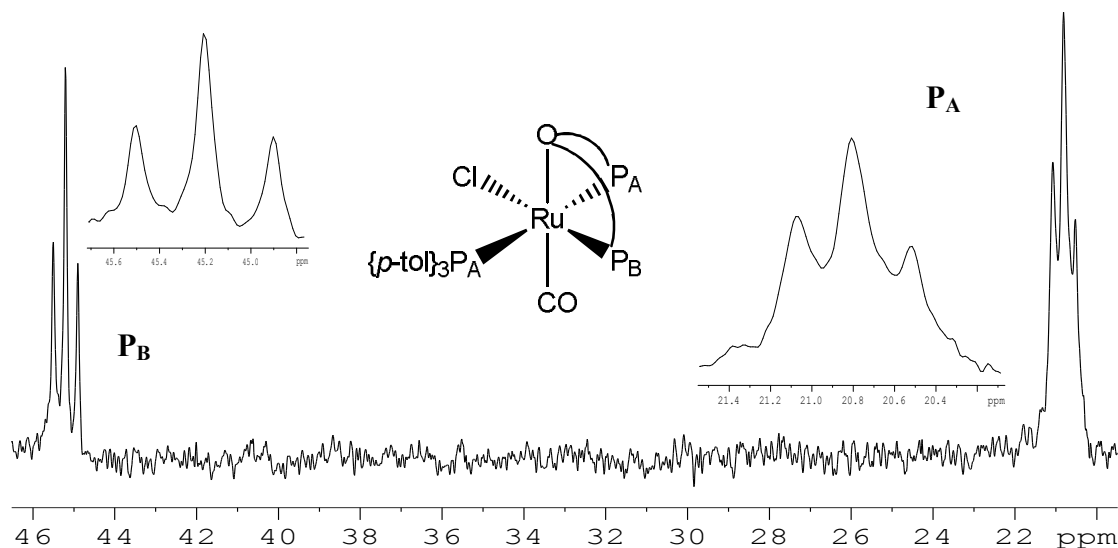


FIGURA 14 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ OBTIDO PARA O COMPOSTO 2 EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz DEMONSTRANDO A REGIÃO DOS SINAIS MAIS DESBLINDADOS.

Adotando-se os mesmos modelos estruturais apontados como prováveis estruturas moleculares do composto 1, o sinal mais desblindado (centrado em 45,19

ppm) pode ser considerado como sendo originário de um dos núcleos de fósforo da DPEphos, que pelo motivo já citado em 4.1.2.1, tem a aparência de um tripleto. Já o sinal centrado em 20,79 ppm pode se referir aos dois duplos dupletos evidentes na Figura 14 que, em função de uma ainda maior proximidade de deslocamento químico promovida pela alteração na monofosfina, coalescem em um tripleto.

Para dar suporte a essa suposição, a análise de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ também foi realizada utilizando-se o clorofórmio como solvente. O espectro obtido por meio dessa análise encontra-se na Figura 15. É possível observar nesse espectro que o sinal em 20,79 ppm se desdobrou, adquirindo uma aparência que se aproxima daquela que o sinal em 20,71 ppm do espectro obtido para o composto 1 apresenta.

Assim como para o complexo 1, a presença do íon PF_6^- foi confirmada pela presença do sinal centrado em -144,62 ppm.

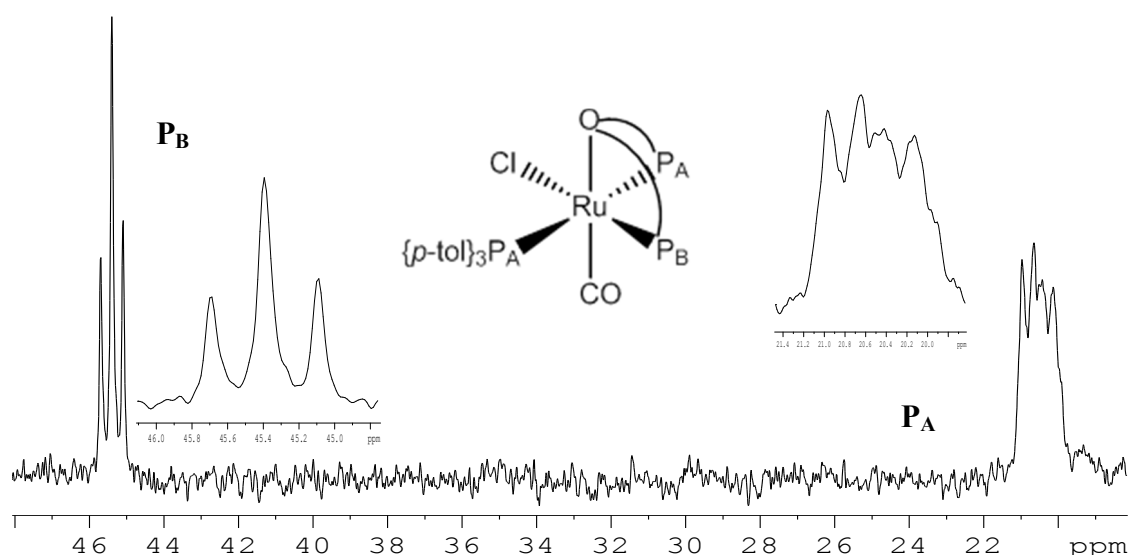


FIGURA 15 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 2 OBTIDO A PARTIR DA ANÁLISE REALIZADA, TENDO O CLOROFÓRMIO COMO SOLVENTE, EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

O espectro de RMN de ^1H do composto 2 pode ser visto na Figura 16. Nesse espectro, evidenciam-se vários sinais na região entre 6,40 e 8,50 ppm. Assim como para o composto 1, esses sinais são referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos. O sinal bastante intenso em 2,31 ppm, provavelmente se refere aos hidrogênios das metilas do ligante tri(4-metilfenil)fosfina. Os sinais menos intensos que aparecem nas proximidades do simpleto em 2,31 ppm podem ser provenientes de isômeros que são formados em uma quantidade bem inferior a do composto

principal não sendo detectados no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ devido a menor sensibilidade desta técnica quando comparada com a espectroscopia de RMN de ^1H . Contudo, isso se trata apenas de uma suposição, sendo necessária a realização de outros experimentos para a sua confirmação.

A integração dos sinais dos hidrogênios dos anéis aromáticos (entre 6,40 a 8,50 ppm) e dos hidrogênios alifáticos (2,31 ppm) dos ligantes tem a proporção de núcleos de hidrogênio de 5,44:1 (ou 41:9), nessa sequência. Esse valor está próximo da proporção esperada que seria de 5:1 (40:9).

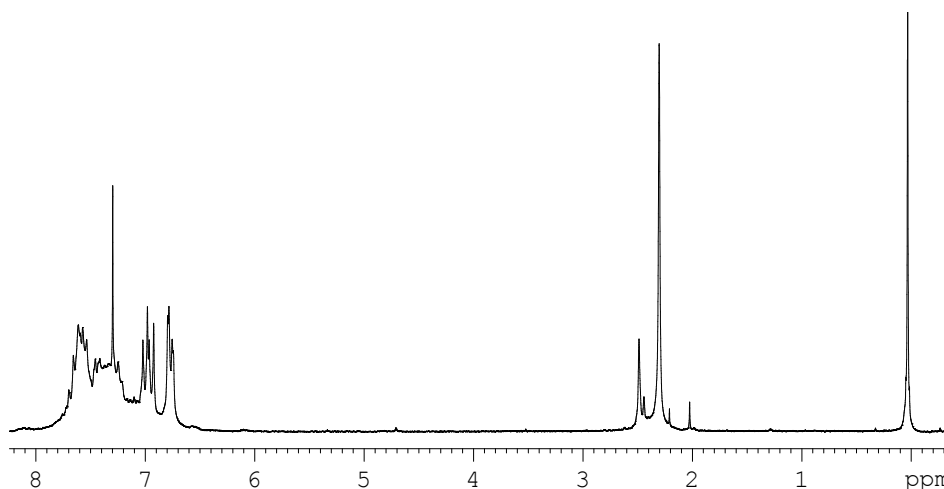


FIGURA 16 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO COMPOSTO 2 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz

4.1.2.3 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]\text{PF}_6$

Assim como para o composto 2, o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto 3 (Figura 17) tem uma aparência similar ao do composto 1 e pode ser interpretado da mesma forma. O sinal mais desblindado se situa em 43,16 ppm, com integração correspondente a um átomo de fósforo, e é proveniente de um dos núcleos de fósforo da DPEphos. O outro sinal tem um deslocamento químico de 20,13 ppm e integração correspondente a 2 átomos de fósforo. Por analogia aos modelos propostos para os compostos 1 e 2, este sinal é originário dos outros dois núcleos de fósforo do composto.

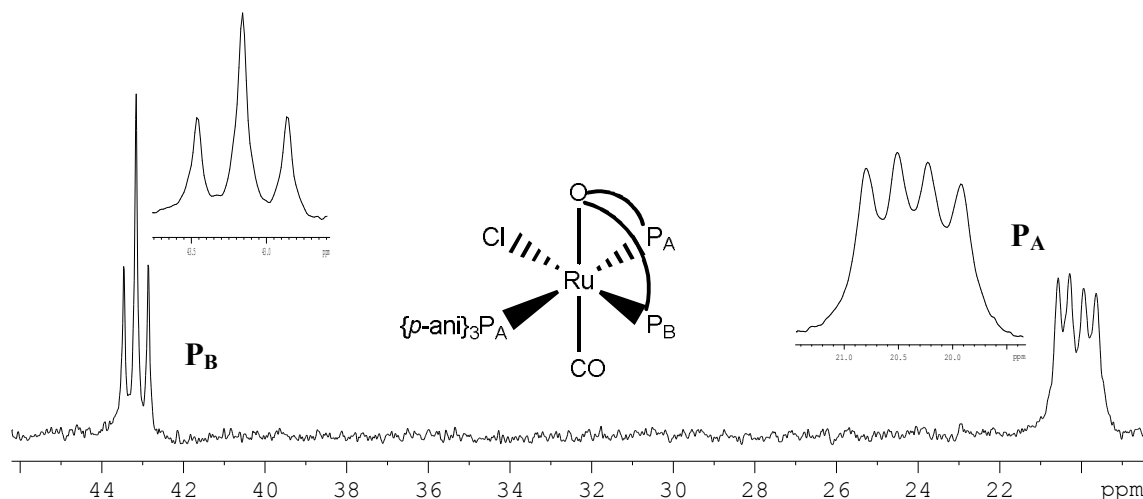


FIGURA 17 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 3 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

Na Figura 18 observa-se o espectro de RMN de ^1H do composto 3. Os sinais na região de 6,00 a 8,80 ppm foram originados pelos hidrogênios dos anéis aromáticos, em conformidade com os compostos 1 e 2. O sinal em 3,76 ppm é proveniente dos hidrogênios dos grupos metoxila da monofosfina e os sinais próximos a ele, assim como para o composto 2, podem ser provenientes de prováveis isômeros.

A integração dos sinais dos hidrogênios dos anéis aromáticos (entre 6,00 a 8,80 ppm) e dos hidrogênios alifáticos (3,76 ppm) dos ligantes tem a proporção de núcleos de hidrogênio de 5:1 (ou 45:9), nessa sequência. Esse valor está próximo da proporção esperada que seria de 4,44:1 (ou 40:9).

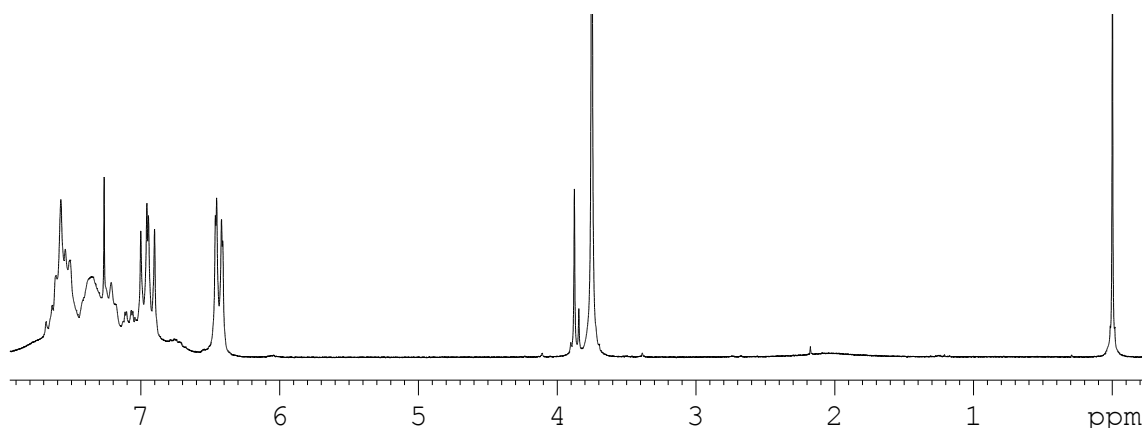


FIGURA 18 – ESPECTRO DE RMN DE ^1H DO COMPOSTO 3 OBTIDO POR MEIO DE UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz

4.1.2.4 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3)]\text{PF}_6$

Devido a similaridade de sua estrutura com a dos demais íons complexos, esperar-se-ia que o composto 4 apresentasse um espectro semelhante aos estes. No entanto, como pode ser observado na Figura 19, os dois sinais referentes aos ligantes que possuem átomos de fósforo têm diferentes multiplicidades. O sinal centrado em 48,05 ppm tem a aparência de um quarteto, enquanto o outro é composto de uma mistura de, aparentemente, três sinais: um tripleto e dois dupletos.

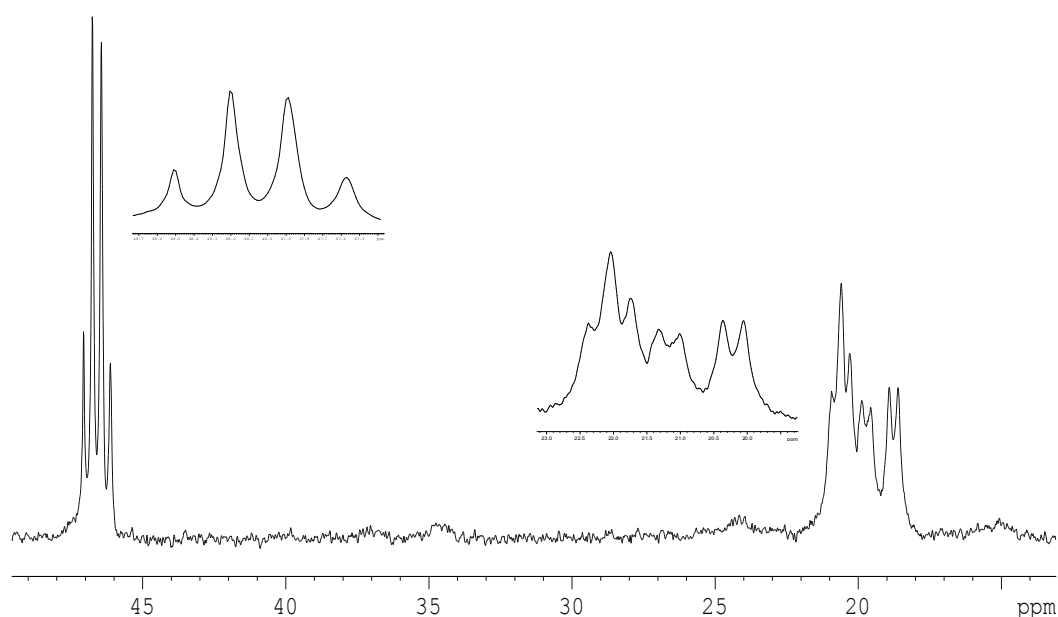


FIGURA 19 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz PARA O COMPOSTO 4 DEMONSTRANDO OS PRINCIPAIS SINAIS

A disparidade do espectro obtido pode ser interpretada como resultado da formação de uma mistura composta pelo precursor (composto 1) e o produto desejado (composto 4). Isso pode ser visto de uma forma bastante clara na Figura 20, na qual estão representados os espectros dos dois compostos juntos. Por essa figura, pode-se verificar que os picos do centro e da direita do tripleto do composto 1 se sobrepõem com os picos do centro e da esquerda do provável tripleto do composto 4. De acordo com essa suposição, o duplete central do conjunto de sinais seria proveniente de um dos dupletos do composto 1, o duplete da direita, de um dos dupletos do composto 4, e o tripleto seria uma sobreposição entre os dupletos restantes de cada composto.

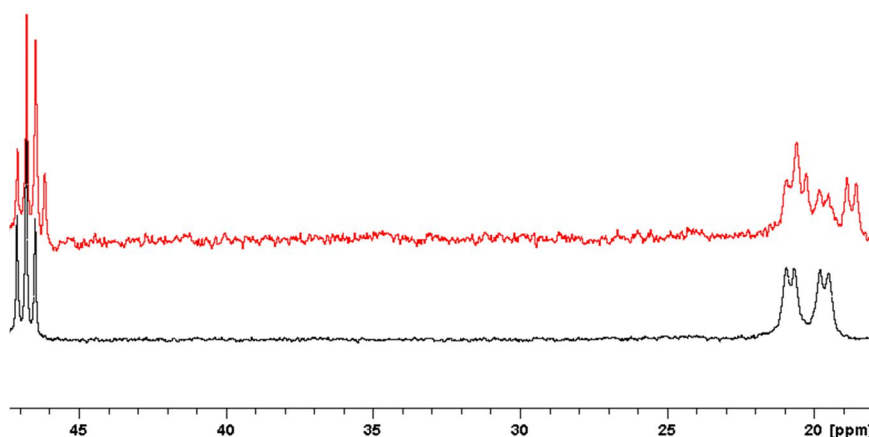


FIGURA 20 – ESPECTROS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ PARA OS COMPLEXOS 4 (EM VERMELHO) E 1 (EM PRETO), OBTIDOS EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz, PARA EFEITO COMPARATIVO

Várias tentativas de síntese do composto 4 na forma isolada foram efetuadas. Em uma delas, na qual se seguiu uma rota similar a da síntese do composto 1, a análise por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto formado forneceu o espectro da Figura 21. Nesse espectro, observa-se a formação do composto desejado, com a presença de sinais semelhantes aos que os outros 3 compostos sintetizados apresentam em seus espectros. Contudo, observa-se também a presença de vários outros sinais, uma vez que, apesar de inúmeras tentativas, não foi possível precipitar o composto na mistura reacional.

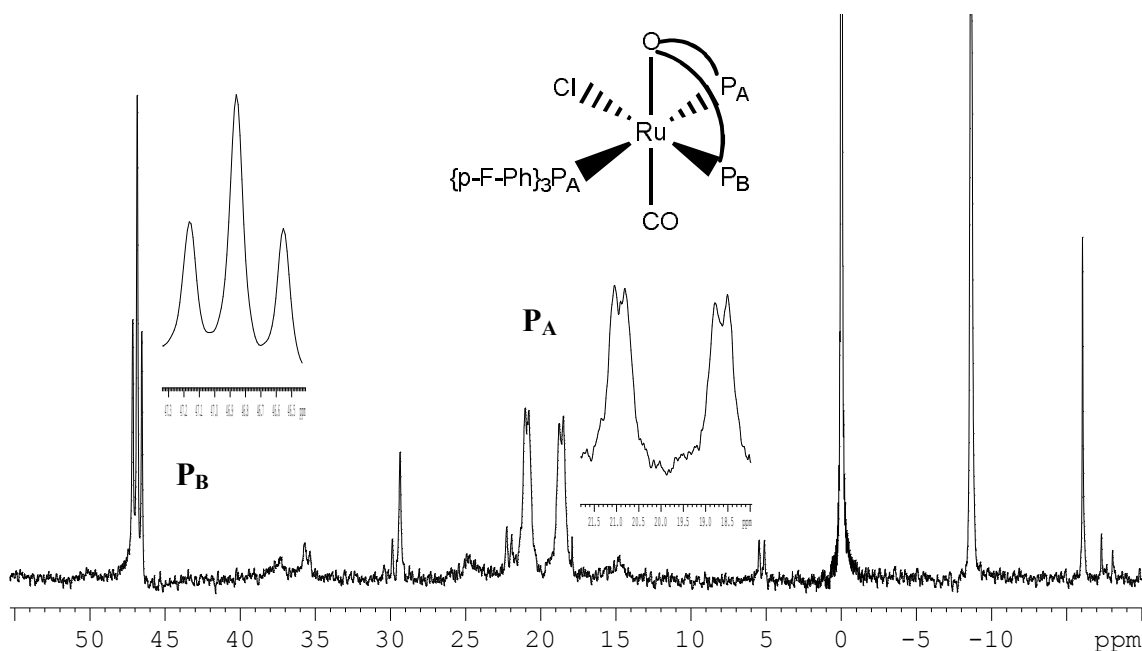


FIGURA 21 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 4 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

4.1.3 ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Os espectros de massas obtidos para os compostos 1 (Figura 22) , 2 (Figura 23) e 3 (Figura 24) em *full scan* possuem íons moleculares (picos de maior abundância relativa) com razão massa/carga de 965,08, 1007,32 e 1055,11. Esses resultados são compatíveis com a formulação da proposta de síntese, ou seja, contendo o rutênio, o íon cloreto, monóxido de carbono, o DPEphos e cada uma das monofosfinas. Uma ampliação desses sinais demonstra a presença de vários picos de intensidade variada que juntos formam um padrão bastante parecido com o previsto para os complexos sintetizados em função da variedade isotópica do rutênio, como pode ser observado no espectro do composto 3, representado na Figura 24.

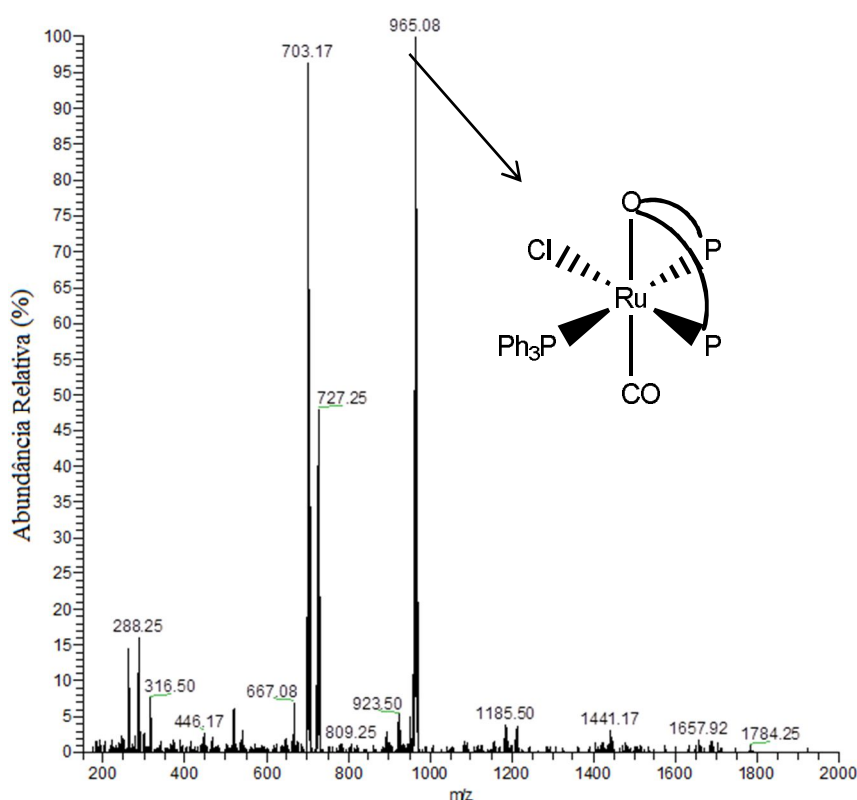


FIGURA 22 – ESPECTRO DE MASSAS EM *FULL SCAN* DO COMPOSTO 1

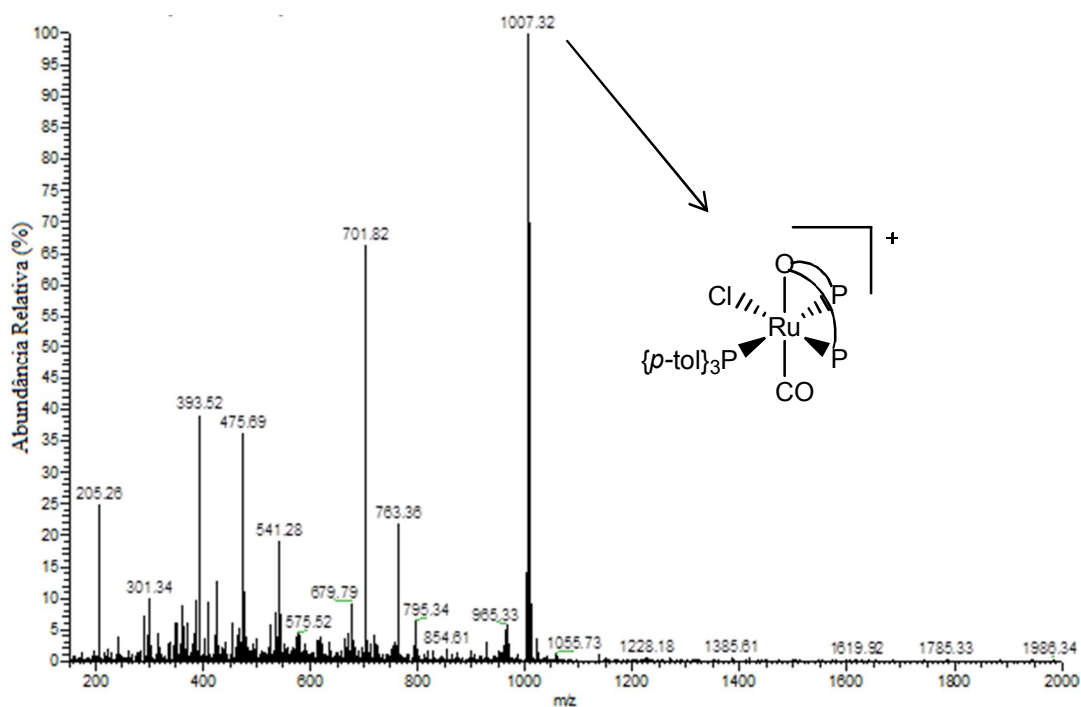


FIGURA 23 – ESPECTRO DE MASSAS EM *FULL SCAN* DO COMPOSTO 2

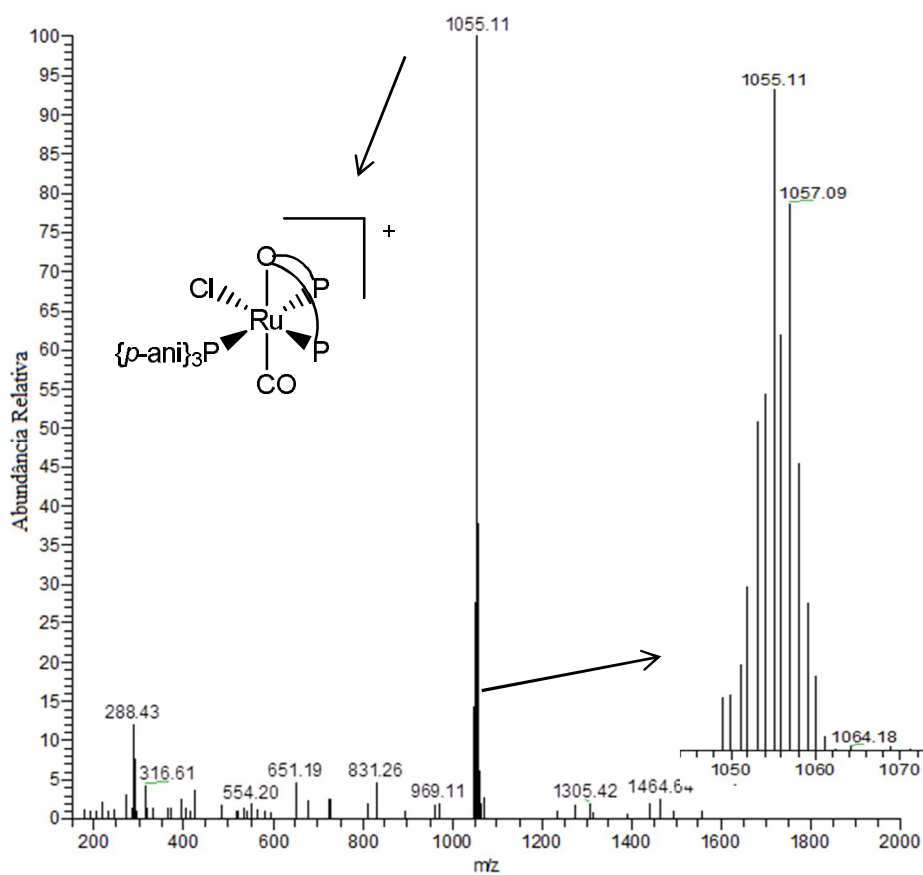


FIGURA 24 – ESPECTRO DE MASSAS EM *FULL SCAN* DO COMPOSTO 3, COM REGIÃO ENTRE 1035 E 1075 DE *m/z* AMPLIADA

O espectro obtido para o composto 4 (Figura 25) apresentou dois picos com alta abundância relativa e com relação massa/carga de 965,21 e 1019,02. Essas evidências confirmam a suposição de que a síntese do composto 4 teve como resultado a formação de uma mistura entre este e o composto utilizado como precursor: o composto 1.

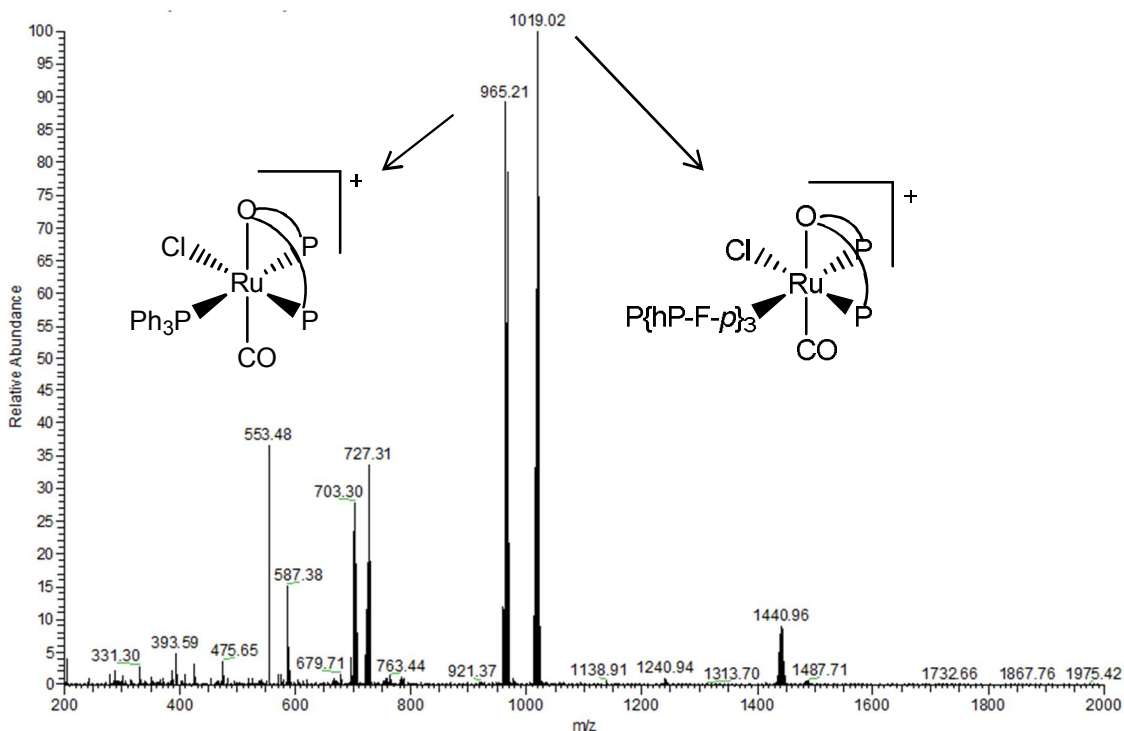


FIGURA 25 – ESPECTRO DE MASSAS EM *FULL SCAN* DO COMPOSTO 4

Além da análise em *full scan*, a análise da fragmentação dos íons moleculares dos compostos 1, 2 e 3 foi realizada variando-se a voltagem aplicada no processo de ionização. Esta análise demonstrou que os três íons complexos dão origem a uma espécie que possui uma razão massa/carga (m/z) de aproximadamente 703. Esse valor corresponde a um íon complexo de rutênio contendo o DPEphos, o CO e o Cl^- como ligantes que se formou pela saída de cada monofosfina dos 3 compostos sintetizados.

A formação do mesmo fragmento variando-se a voltagem nos 3 compostos permite que uma análise quantitativa da força da ligação Ru–P, na qual P representa o fósforo da monofosfina, seja realizada. O procedimento para esse tipo de experimento pode ser encontrado em um trabalho empreendido por Madeira e colaboradores ^[55]. Até o presente momento, apenas uma parte desse experimento

foi efetuado, tendo como resultados os gráficos da abundância relativa pela *Normalized Collision Energy* (NCE), os quais podem ser vistos nas Figuras 26 (a), (b) e (c). A NCE é uma designação para uma porcentagem da voltagem máxima que pode ser aplicada por um espectrômetro. Um NCE de 10% em um espectrômetro de 4,5 V significa a aplicação de 0,45 V durante análise, por exemplo.

A partir dos gráficos das Figuras 26 (a), (b) e (c), nos quais os pontos em preto correspondem ao íon molecular e os pontos em vermelho ao fragmento deste formado pela saída da monofosfina (com $m/z = 703$), já é possível ter uma ideia qualitativa a respeito da força da ligação Ru–P para cada íon complexo. Isso pode ser alcançado traçando-se uma reta que representa a inclinação da curva sigmoidal de cada fragmento e obtendo-se a intersecção destas com o eixo x. O valor de NCE nessa intersecção é conhecido como *Appearance Energy* (AP). A AP consiste, em termos gerais, na energia necessária para que o processo de fragmentação dos íons-moleculares ocorra, que nesse caso se refere à energia necessária para que o rompimento da ligação Ru–P seja efetuado.

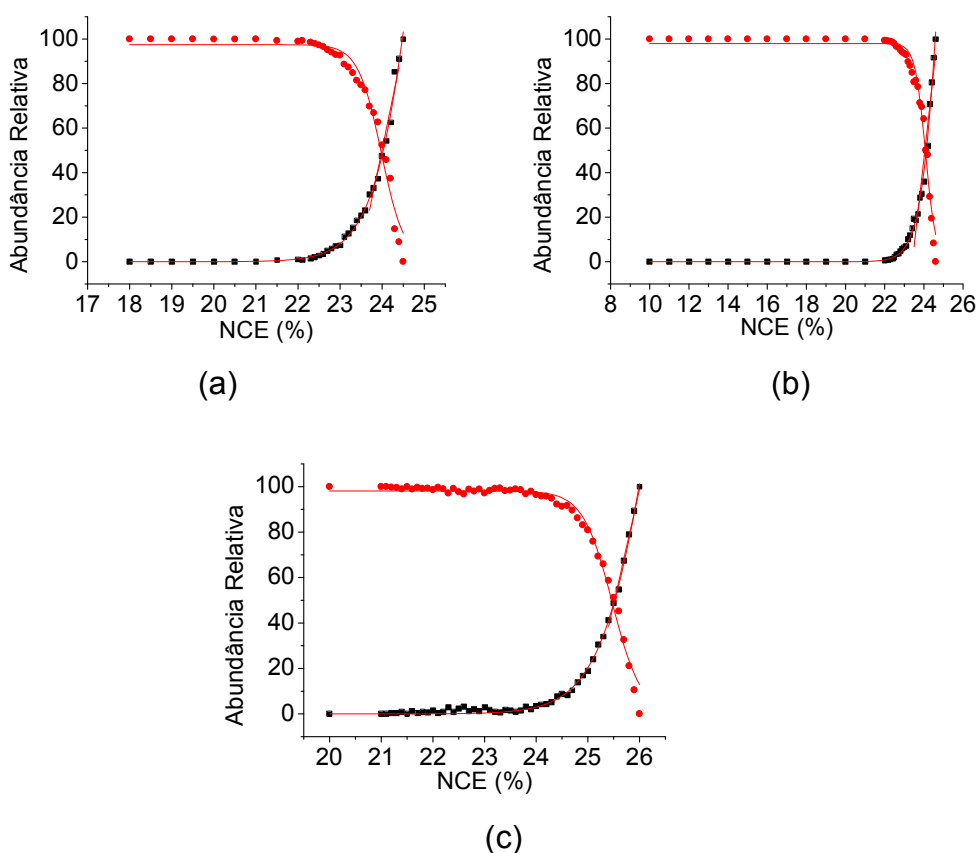


FIGURA 26 – GRÁFICOS DE ABUNDÂNCIA RELATIVA vs NCE PARA OS ÍONS COMPLEXOS 1 (A) 2 (B) E 3 (C)

Por meio desse procedimento, obteve-se um valor de AP de 23,45, 23,41 e 25,02 % para os compostos 1, 2 e 3, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 3. Observa-se, portanto, que a força da ligação Ru–P segue a ordem $P\{p\text{-ani}\}_3 > P\{p\text{-tol}\}_3 > PPh_3$. Essa ordem é uma consequência da variação na basicidade da monofosfina, como demonstra os valores de pKa para esses três pré-ligantes: 2,73 para a trifenilfosfina, 3,84 para a tri(4-metilfenil)fosfina e 4,57 para a tri(4-metoxifenil)fosfina ^[31]. Essa tendência é observada devido ao fato de que uma maior basicidade implica uma maior doação de transferência eletrônica do ligante para o centro metálico e consequentemente, uma maior retrodoação do centro metálico para o ligante.

TABELA 3 – VALORES DE AP OBTIDOS A PARTIR DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS VARIANDO-SE O NCE

Compostos analisados	Valores de AP (%)
Composto 1	23,45
Composto 2	23,41
Composto 3	25,02

4.1.4 ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados da análise elementar de carbono e hidrogênio para os compostos 1, 2 e 3 encontram-se reunidos na Tabela 4, juntamente com os valores calculados a partir da formulação teórica de cada um dos compostos, utilizando-se o software Chemdraw Ultra 10.0 ^[42].

TABELA 4 – PORCENTAGEM DE CARBONO E HIDROGÊNIO NOS COMPOSTOS 1, 2 E 3

	Calculado		Experimental	
	C	H	C	H
Composto 1	62,78 %	4,12 %	62,33 %	4,07 %
Composto 2	60,99 %	4,32 %	60,31 %	4,31 %
Composto 3	59,87 %	4,30 %	60,45 %	4,29%

Na Tabela 4, a variação na porcentagem de carbono e hidrogênio tanto para os dados calculados como os dados obtidos experimentalmente acompanha a diferença entre os três compostos, a qual se situa nas monofosfinas. Os anéis aromáticos da monofosfina do composto 2 possuem uma metila como substituinte, aumentando o número de átomos de carbono e hidrogênio. Já no composto 3, o substituinte se trata de um grupamento metoxila, que acrescenta à formulação, átomos de oxigênio, fazendo com que a porcentagem de carbono na estrutura molecular seja diminuída quando comparada com o composto 2.

Ainda na Tabela 4, observa-se que os dados obtidos experimentalmente tanto para a porcentagem de carbono como para a de hidrogênio se encontram bem próximos aos calculados com o auxílio do software, reforçando a formulação das estruturas propostas para os compostos sintetizados tendo-se como base as demais técnicas de análise realizadas.

4.1.5 ANÁLISES POR CRISTALOGRAFIA DE RAIOS X

4.1.5.1 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

As análises de cristalografia de raios X do composto 5 confirmou a coordenação da monofosfina, do DPEphos, do CO e do Cl^- ao rutênio. A disposição desses ligantes, entretanto, difere da sugerida para explicar o padrão de sinais dos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Conforme a representação ORTEP na Figura 27, a monofosfina está em uma disposição *trans* ao oxigênio da DPEphos e esta se encontra no modo de coordenação meridional. Completando a esfera de coordenação, o monóxido de carbono se situa numa disposição *trans* ao Cl^- . Os principais dados cristalográficos estão reunidos na Tabela 5.

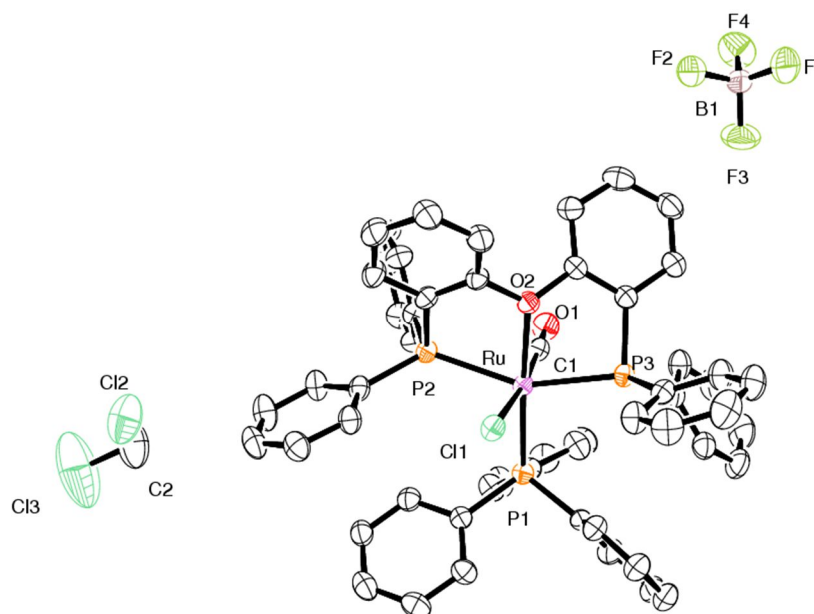


FIGURA 27 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DAS ESPÉCIES PRESENTES NA UNIDADE ASSIMÉTRICA DO ISÔMERO DO ÍON COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(\kappa^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]^+$ COM ELIPSOIDES COM PROBABILIDADE DE 30%. OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO

O íon complexo adota um arranjo que se assemelha a de um octaedro irregular, como pode ser observado nos ângulos interatômicos reunidos na Tabela 6. Os principais comprimentos de ligação, também presentes na Tabela 6, estão em concordância com os de estruturas similares encontradas na literatura^{[53] [56]}.

TABELA 5 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS DO ISÔMERO DO COMPOSTO 5

Cor do cristal	Amarelo
Temperatura da coleta de dados (K)	298
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
Z	4
Comprimento de onda dos feixes de raios X (tipo de radiação)	0,71073 (MoK α)
a (Å)	17,9550 (2)
b (Å)	14,4279 (2)
c (Å)	24,8790 (3)
α (°)	90

β (°)	124,890 (1)
γ (°)	90
Volume da célula unitária	5286,17 (45)
Densidade calculada (g/m ³)	1,45
Coefficiente de Absorção (mm ⁻¹)	0,535
F(000)	2352,0
Reflexões coletadas	21163
Reflexões independentes	10804 [R(int) = 0,0279]
R(obs)	0,0524

TABELA 6 – PRINCIPAIS COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO E ÂNGULOS INTERATÔMICOS DO ISÔMERO DO ÍON COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]^+$ REPRESENTADO NA FIGURA 27

Átomos	Comprimento de ligação (Å)	Átomos	Ângulos interatômicos (°)
Ru–Cl1	2,411 (1)	P2–Ru–C1	87,53 (11)
Ru–P1	2,317 (1)	P2–Ru–O2	75,51 (6)
Ru–P2	2,415 (1)	P2–Ru–P1	101,94 (3)
Ru–P3	2,396 (1)	P2–Ru–Cl1	95,80 (3)
Ru–O2	2,239 (2)	P2–Ru–P3	155,17 (3)
Ru–C1	1,888 (4)	Cl1–Ru–C1	173,67 (12)
C1–O1	1,050 (4)	P1–Ru–O2	177,19 (7)

Essa disposição distinta dos ligantes no íon complexo a depender do estado físico em que o composto se encontra foi investigada através de dois testes. Em um deles, uma amostra do composto 5, na qual este havia sido sintetizado e isolado na sua forma amorfa (não-cristalina), foi solubilizado em diclorometano e a solução formada foi mantida exposta ao sol, durante o dia, por 14 dias. Esse teste teve como intuito verificar a possível formação e estabilização do isômero presente nos cristais analisados pela cristalografia de raios X na solução de diclorometano. A solução foi analisada via RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e uma ampliação do espectro obtido está representado na Figura 28.

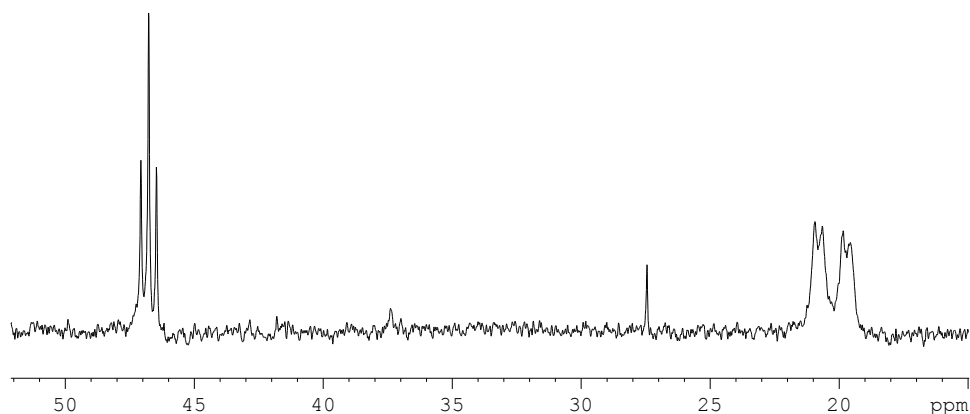


FIGURA 28 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO OBTIDO PARA A AMOSTRA DO COMPOSTO 5 SUBMETIDA AO TESTE DE ISOMERIZAÇÃO

No espectro da Figura 28, observa-se a presença dos mesmos sinais presentes no espectro obtido logo após a síntese da amostra utilizada neste teste, que pode ser visto na Figura 10, com exceção de um simpleto em 28 ppm que pode ser proveniente da trifenilfosfina oxidada. Essa espécie provavelmente foi formada devido ao longo tempo que a amostra foi mantida solubilizada em diclorometano. Desse modo, o processo de isomerização, que poderia ocorrer durante o período de cristalização, não foi evidenciado.

No segundo teste, os cristais do composto 3, que também foram analisados por cristalografia de raios X, conforme atesta o tópico 4.1.4.2, foram solubilizados e analisados por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Como resultado dessa análise, o espectro da Figura 29 foi obtido. Esse espectro é composto pelos mesmos sinais observados na amostra amorfa solubilizada (Figura 16).

Diante dos resultados dos testes acima relatados, uma possibilidade de explicação para a aparente discordância entre as análises de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e por cristalografia de raios X seria considerar que o ligante DPEphos se encontra num arranjo meridional, no qual os anéis aromáticos interligados entre si por átomos de oxigênio possuiriam disposições distintas. Além de obviamente explicar a estrutura molecular obtida por cristalografia de raios X, isso explicaria a não equivalência nos sinais dos átomos de fósforo nos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, uma vez que as distintas disposições dos anéis aromáticos levaria à quebra de simetria do complexo.

Para que essa hipótese seja efetivamente validada, duas análises constam como perspectivas para finalização desse trabalho. A primeira delas seria a análise de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto na sua forma sólida e a segunda, uma análise de

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em diferentes temperaturas. A segunda análise sugerida segue a expectativa de que o ligante DPEphos possa apresentar um comportamento fluxional em função das variáveis disposições de seus anéis aromáticos, algo similar ao que ocorre com o ligante Xantphos, conforme relato de Pingen e colaboradores^[57]. No trabalho de Pingen e colaboradores, inclusive, a análise com temperatura variável, nos moldes da análise sugerida para os complexos do presente trabalho, foi realizada com sucesso.

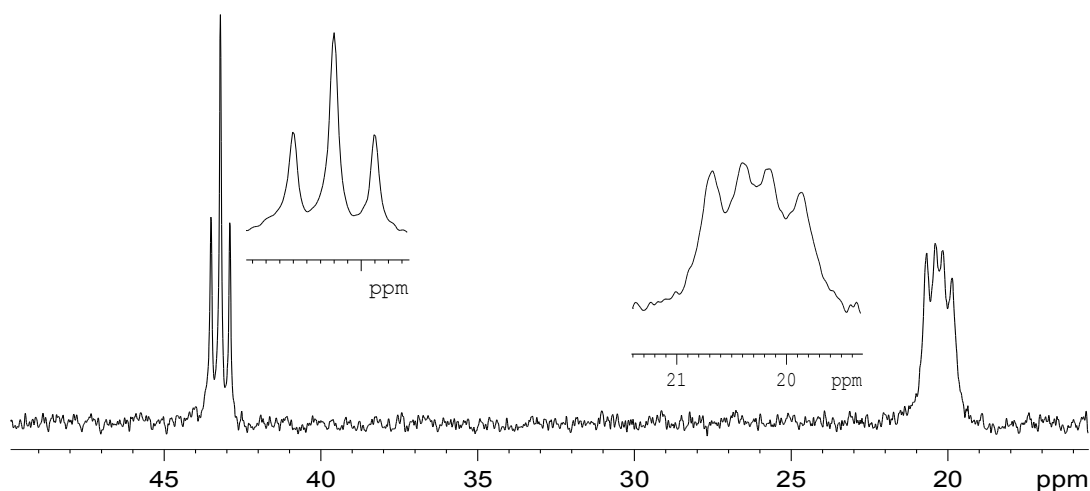


FIGURA 29 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO OBTIDO PARA A AMOSTRA DO COMPOSTO 3 CRISTALIZADA

4.1.5.2 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]\text{PF}_6$

O composto 3 apresentou uma estrutura molecular similar a do composto 5, com uma geometria que se assemelha a um octaedro distorcido, na qual a DPEphos se encontra numa disposição meridional, a monofosfina se encontra *trans* ao oxigênio desta e o CO está *trans* ao Cl^- , conforme a representação ORTEP da Figura 30. Os principais dados cristalográficos dessa estrutura podem ser visualizados na Tabela 7.

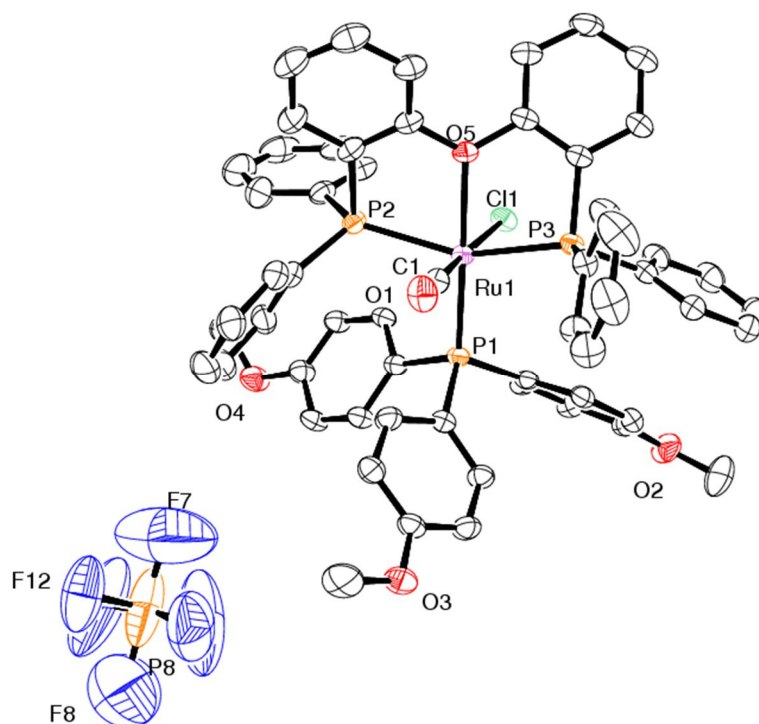


FIGURA 30 – REPRESENTAÇÃO ORTEP DO COMPOSTO 3 COM ELIPSOIDES COM 30 % DE PROBABILIDADE

Os principais comprimentos de ligação e ângulos interatômicos estão reunidos na Tabela 8. Observa-se nessa tabela que há disparidades entre alguns comprimentos de ligação quando comparados com os seus correspondentes no composto 5. A distância da ligação Ru1–C1 possui um valor inferior ao da ligação Ru–C1 do composto 5 e a ligação C1–O1 do composto 3 tem um maior comprimento do que a mesma no outro composto. Essa diferença pode estar relacionada com a maior basicidade da tri(4-metoxifenil)fosfina como ligante, a qual transfere uma maior densidade eletrônica para o centro metálico, que, por sua vez, promove uma retroligação mais efetiva com o CO, enfraquecendo a ligação entre o átomo de carbono e o átomo de oxigênio. Os demais valores encontrados na tabela 8 estão em concordância com os da Tabela 6.

TABELA 7 – PRINCIPAIS DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPOSTO [Ru(Cl)(CO)(k^3 -P,P,O-DPEphos)(P{*p*-ani}₃)]PF₆.

Dimensões do cristal (mm)	0,21 x 0,25 x 0,34
Cor do cristal	Amarelo
Temperatura da coleta de dados (K)	298
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P $\bar{1}$
Z	4
Comprimento de onda dos feixes de raios X (tipo de radiação)	0,71073 (MoK α)
a (Å)	15,2850 (4)
b (Å)	16,4980 (5)
c (Å)	22,2680 (7)
α (°)	88,646 (2)
β (°)	89,143 (2)
γ (°)	81,564 9 (1)
Volume da célula unitária	5552,68 (9)
Densidade calculada (g/m³)	1,44
Coeficiente de Absorção (mm⁻¹)	0,513
F(000)	2448,0
Reflexões coletadas	112619
Reflexões independentes	22675
R(obs)	0,0485

TABELA 8 – PRINCIPAIS COMPRIMENTOS DE LIGAÇÃO E ÂNGULOS INTERATÔMICOS DO ISÔMERO DO ÍON COMPLEXO $\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)^+$ REPRESENTADO NA FIGURA 30

Átomos	Comprimento de ligação (Å)	Átomos	Ângulos interatômicos (°)
Ru–Cl1	2,420(1)	P2–Ru–P3	155,54 (3)
Ru–P1	2,321(1)	P1–Ru1–O5	175,80 (7)
Ru–P2	2,410(1)	C1–Ru–Cl1	174,28 (11)
Ru–P3	2,396(1)	P1–Ru1–C1	93,32 (11)
Ru–O5	2,223(2)	P1–Ru1–Cl1	89,39 (3)
Ru–C1	1,857(4)	P1–Ru1–P2	100,06 (3)
C1–O1	1,134(4)	P1–Ru1–P3	104,25 (3)

4.1.6 ANÁLISES DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

As análises de voltametria cíclica para todos os compostos deram origem a voltamogramas que não apresentaram processos redox na janela de trabalho, tendo o diclorometano como solvente. Essa ausência de processos redox pode ser decorrente da baixa densidade eletrônica no centro metálico, de modo que a sua redução ($\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$) se torna dificultada. Essa baixa densidade eletrônica é uma consequência da presença, nos íons complexos, da carga positiva e de dois ligantes fosfínicos, com três átomos de fósforo coordenantes, juntamente com o monóxido de carbono, ambos capazes de retirar densidade eletrônica do metal por meio da retroligação, como pode ser visto nas representações das Figuras 1 e 4.

Outros solventes que poderiam ser utilizados de modo que uma diferente janela de trabalho fosse adotada, como a acetonitrila, por exemplo, não puderam ser utilizados em função da coordenação de moléculas destes ao centro metálico.

4.2 TESTES DE REATIVIDADE

4.2.1 TESTES DE REATIVIDADE COM O DMSO

Nos testes de reatividade com o DMSO em que este foi usado tanto como reagente quanto como solvente da reação, ou seja, naqueles em que o diclorometano não foi adicionado, obteve-se como resultado um espectro similar para os três compostos analisados.

Esses espectros estão representados pelo espectro do composto 1, que pode ser visualizado na Figura 31. Nesse espectro, observa-se a presença de dois dupletos e de um simpleto como sinais. Os dois dupletos têm um valor de deslocamento químico de 32,23 e 36,74 ppm, e possuem uma constante de acoplamento de 31,6 ppm. O simpleto aparece em uma região mais protegida, com deslocamento químico de -6,29 ppm.

A partir dessas constatações, pode-se inferir que o espectro obtido seja proveniente de um composto formado pela substituição da monofosfina e, provavelmente, do oxigênio da DPEphos na esfera de coordenação por moléculas de DMSO. Segundo essa proposta, cada um dos dupletos é originário de cada um dos núcleos de fósforo da DPEphos, dispostos em *cis* entre si, diante da magnitude da constante de acoplamento, que acoplam um com o outro. O simpleto, por sua vez, seria resultante da monofosfina livre.

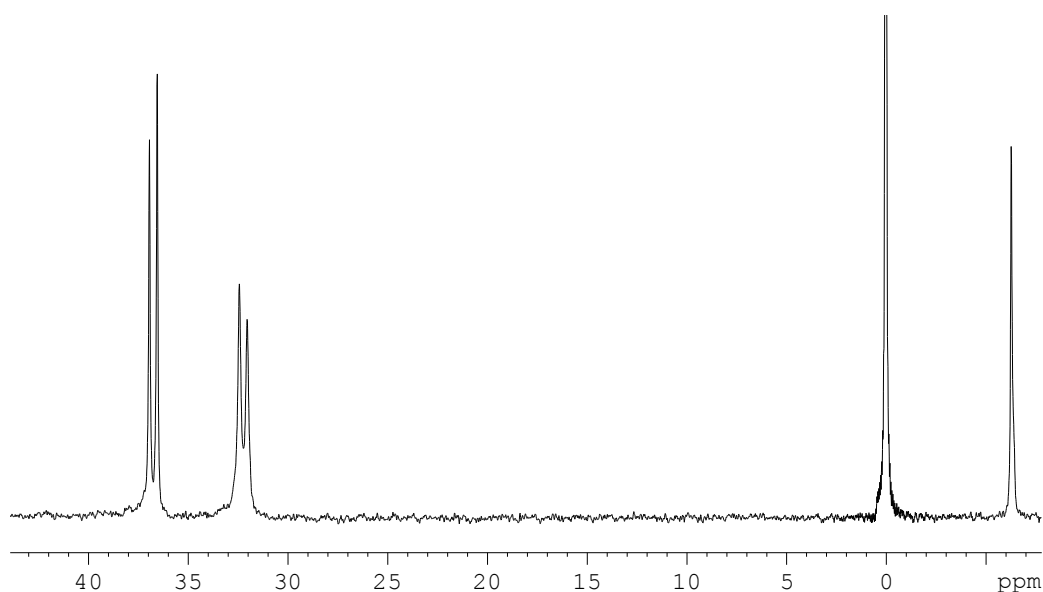


FIGURA 31 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DO COMPOSTO 1 OBTIDO A PARTIR DOS TESTES DE REATIVIDADE COM DMSO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

Os testes realizados com a adição de uma menor quantidade de DMSO tiveram como resultado para os três compostos os espectros das Figuras 32, 33 e 34. Nesses espectros, observa-se a presença dos mesmos sinais do espectro da Figura 31 e dos sinais referentes aos compostos em estudo, em conformidade com o que foi discutido nos tópicos 4.1.2.1, 4.1.2.2 e 4.1.2.3.

Analizando os três espectros das Figuras 32, 33 e 34, observa-se uma clara diminuição da intensidade dos sinais referentes ao composto com moléculas de DMSO coordenadas do composto 1 ao composto 3, passando pelo composto 2. Essa ordem reforça a sequência na força de ligação citada no tópico 4.1.3, pois quanto mais fraça é essa ligação, maior a sua susceptibilidade a ser rompida, de tal forma que a monofosfina seja substituída.

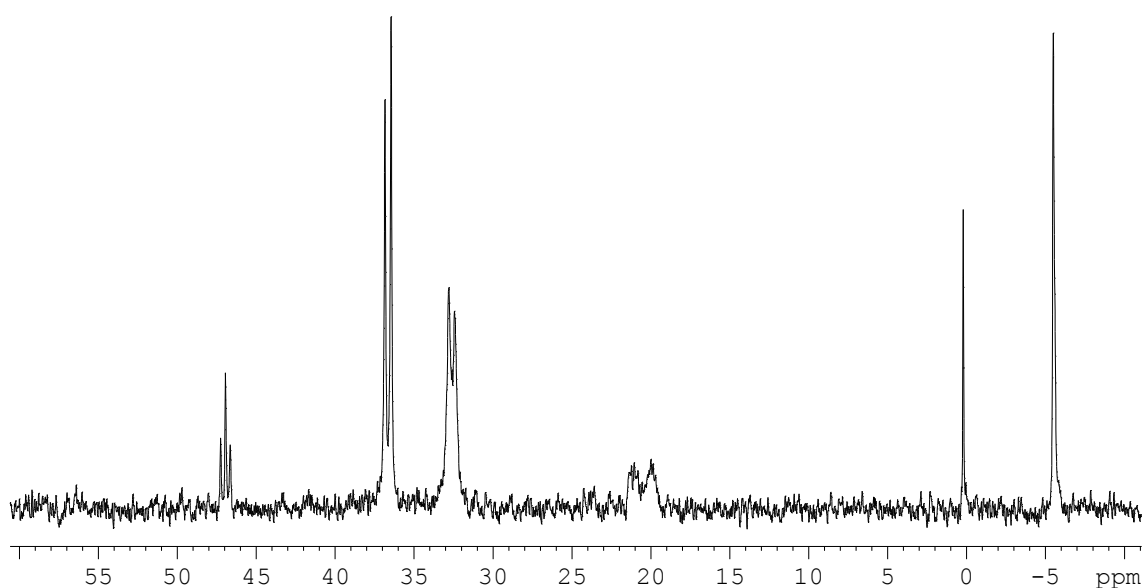


FIGURA 32 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DA AMOSTRA DO COMPOSTO 1 SUBMETIDA AO AOS TESTES DE REATIVIDADE COM DMSO.

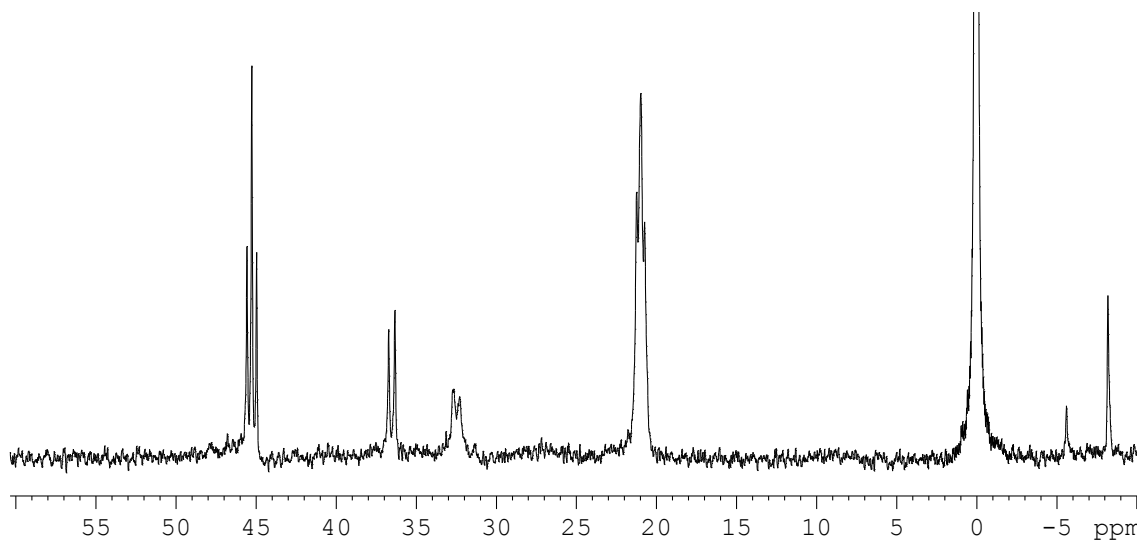


FIGURA 33 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DA AMOSTRA DO COMPOSTO 2 SUBMETIDA AO AOS TESTES DE REATIVIDADE COM DMSO OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

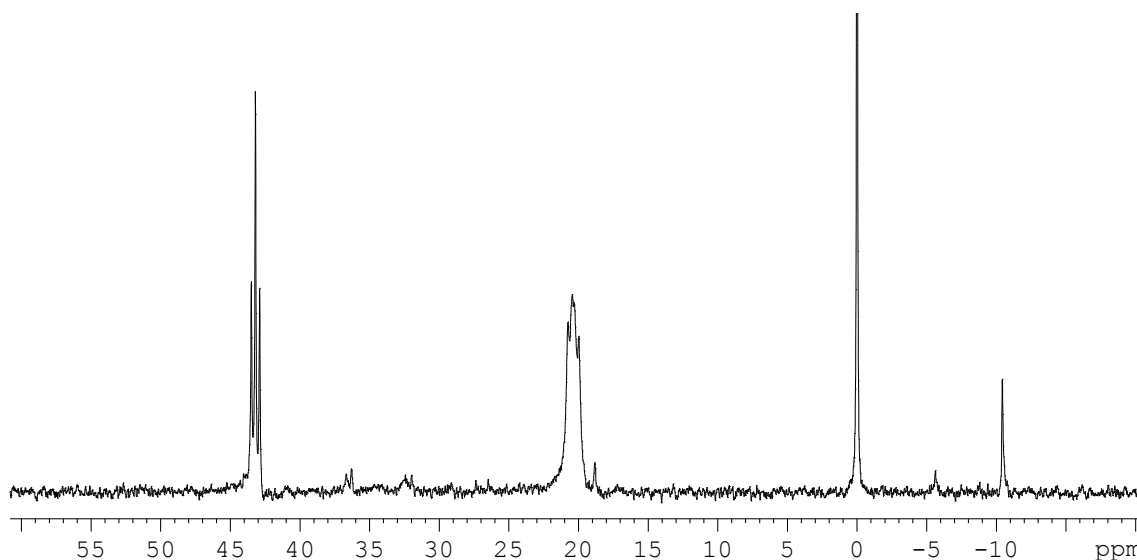


FIGURA 34 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DA AMOSTRA DO COMPOSTO 3 SUBMETIDA AO AOS TESTES DE REATIVIDADE COM DMSO OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

4.2.2 TESTES DE REATIVIDADE COM O NaBH_4

4.2.2.1 ANÁLISES POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

4.2.2.1.1 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$

Para confirmar o fato de que o teste se procedeu com a formação do complexo hidreto, realizou-se a análise de RMN de ^1H e verificou-se se haveria a

presença de sinais com valores de deslocamentos químicos negativos. Esses sinais realmente estavam presentes no espectro, como pode ser observado na Figura 35.

Diante da multiplicidade apresentada por esses sinais, pode-se inferir que dois complexos hidreto foram formados. Em um dos complexos, dois hidretos se coordenaram ao centro metálico, provavelmente, em substituição ao átomo de oxigênio da DPEphos e ao íon cloreto. Esse complexo dá origem aos sinais centrados em -6,79 e -8,79 ppm, ambos com integração correspondente a um átomo de hidrogênio. A multiplicidade do sinal em -8,79 pode ser interpretada com sendo resultante do acoplamento do hidreto com um fósforo em *trans*, com constante de acoplamento de 76,92 Hz e dois em *cis*, com constante de acoplamento de 30,39 Hz, além do outro hidreto, com constante de 5,65 Hz, conforme o modelo presente na própria Figura 28.

O sinal centrado em -6,79 tem um padrão de multiplicidade muito complexo, do qual não se pode alcançar um bom nível de detalhamento, apontando-se todas as constantes de acoplamento. Mas, a sua aparência sugere a disposição em *cis* entre o hidreto que lhe dá origem e os outros 4 núcleos que estão acoplado com o mesmo.

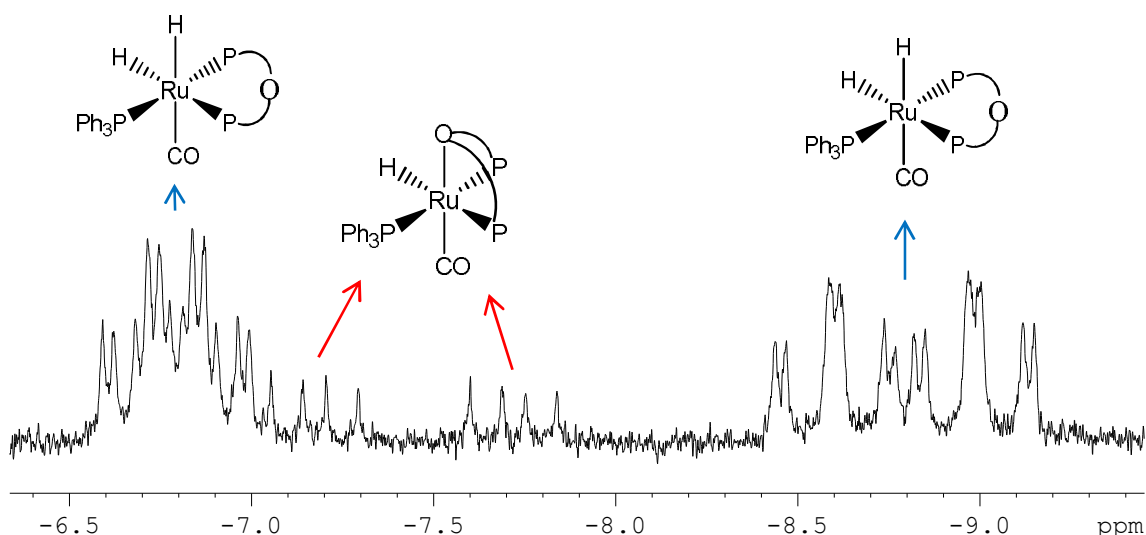


FIGURA 35 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H JUNTAMENTE COM OS MODELOS PROPOSTOS PARA OS COMPLEXOS HIDRETO DO COMPOSTO 5 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz

No outro complexo, um hidreto se coordenou ao centro metálico. É provável que esse hidreto tenha substituído o íon cloro, como pode ser observado no modelo

da Figura 28. Nessa posição, o hidreto acopla em *trans* com um dos átomos de fósforo do DPEphos com constante de acoplamento de 109,0 Hz e em *cis* com os outros átomos de fósforo com constantes de 29,7 e 17,0 Hz, o que dá origem ao sinal restante.

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, que pode ser visto na Figura 31, reforça o que foi afirmado nos parágrafos precedentes. Nesse espectro, é visível a presença de dois conjuntos similares de sinais destacados pelos retângulos em vermelho e azul. Cada um desses conjuntos é proveniente de um dos complexos hidretos representados na Figura 35.

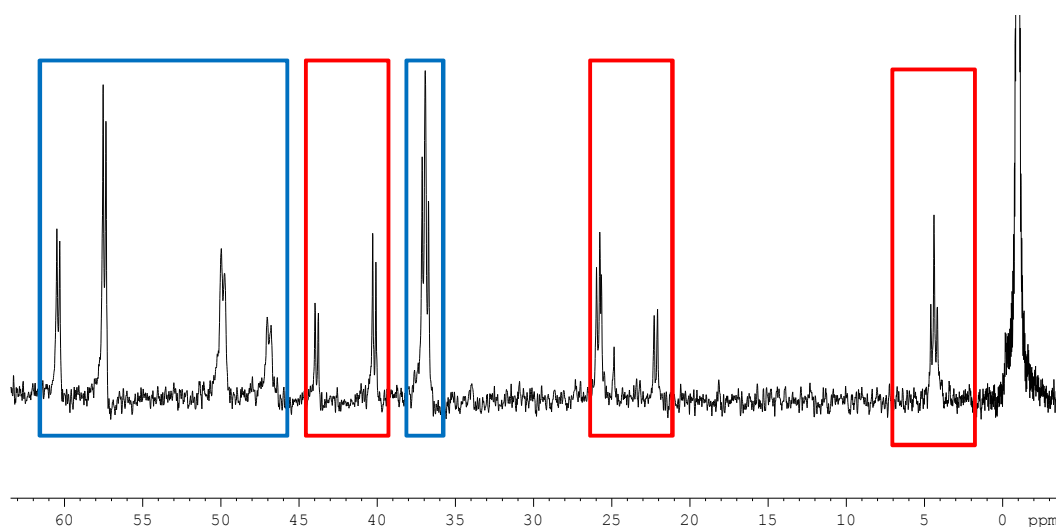


FIGURA 36 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DOS COMPLEXOS HIDRETOS GERADOS NOS TESTES DE REATIVIDADE DO COMPOSTO 5 COM O NABH_4 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

O conjunto de sinais destacados pelos retângulos em azul é resultante provavelmente dos átomos de fósforo do complexo di-hidreto. Essa suposição se baseia no espectro obtido em um dos testes realizados, no qual um dos conjuntos de sinais é predominante tanto no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ como no espectro de RMN de ^1H das Figuras 37 e 38, respectivamente. Observe que no espectro de RMN de ^1H , os sinais com um padrão de desdobramento compatível com o complexo di-hidreto possuem maior intensidade. O conjunto de sinais em vermelho no espectro da Figura 29, portanto, é referente ao complexo mono-hidreto.

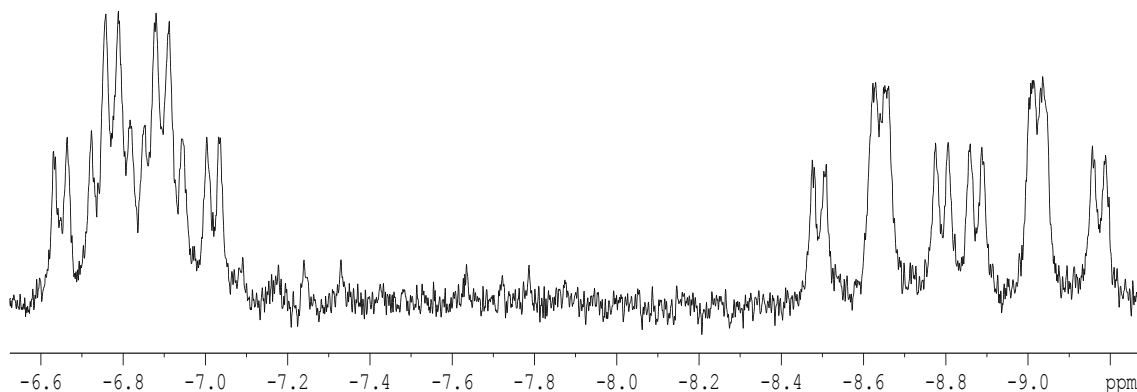


FIGURA 37 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H PARA OS COMPLEXOS HIDRETOS DO COMPOSTO 5, COM A PREDOMINÂNCIA DE UMA DESSAS ESPÉCIES, OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz

O padrão de sinais do espectro da Figura 38 pode ser interpretado como se segue. O tripleto que aparece em 37,93 ppm na realidade se trata de um duplo duplete que coalesce do mesmo modo que ocorre com os compostos de 1 a 4. Esse sinal, provavelmente é oriundo do fósforo *trans* ao hidreto. Esta constatação é reforçada pela aparência do sinal, que remete a um fosforo *cis* a outros dois fósforos, e pelo baixo valor de deslocamento químico, que é resultante do caráter fortemente doador σ do hidreto, o que faz com que o ligante *trans* a este transfira uma menor quantidade de densidade eletrônica para o centro metálico, ficando mais blindado.

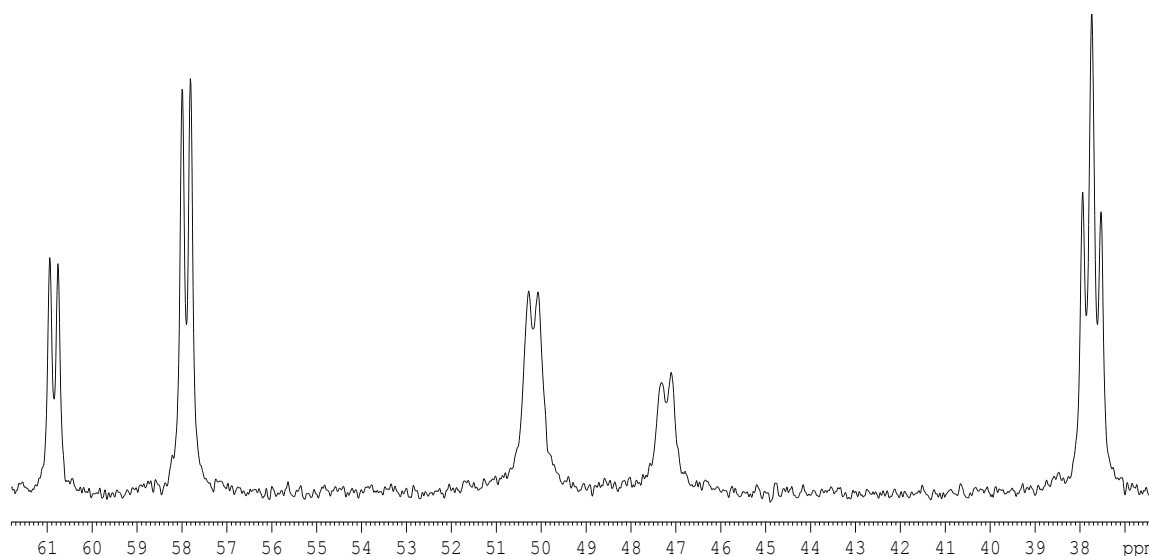


FIGURA 38 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DOS COMPLEXOS HIDRETOS GERADOS A PARTIR DO COMPOSTO 5, COM A PREDOMINÂNCIA DE UMA DESSAS ESPÉCIES, OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

Os dois duplos dupletos, com deslocamento químico de 49,49 e 60,08 ppm no espectro da Figura 38, são provenientes dos outros dois átomos de fósforo em *trans* que acoplam entre si e com o outro átomo de fósforo em *cis*.

4.2.2.1.2 $\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]\text{BF}_4$

Os espectros de RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos testes realizados com o composto 6 (Figuras 39 e 40, respectivamente) possuem um padrão de sinais semelhante ao dos espectros dos testes realizados com o composto 5. Observa-se apenas uma sutil diferença que é evidenciada nos valores de deslocamento químico em função da variação do ambiente químico ocasionado pela variação da monofosfina, como pode ser observado nas Figuras 39 e 40. Nos dois espectros, os sinais originários do complexo mono-hidreto estão em menor intensidade.

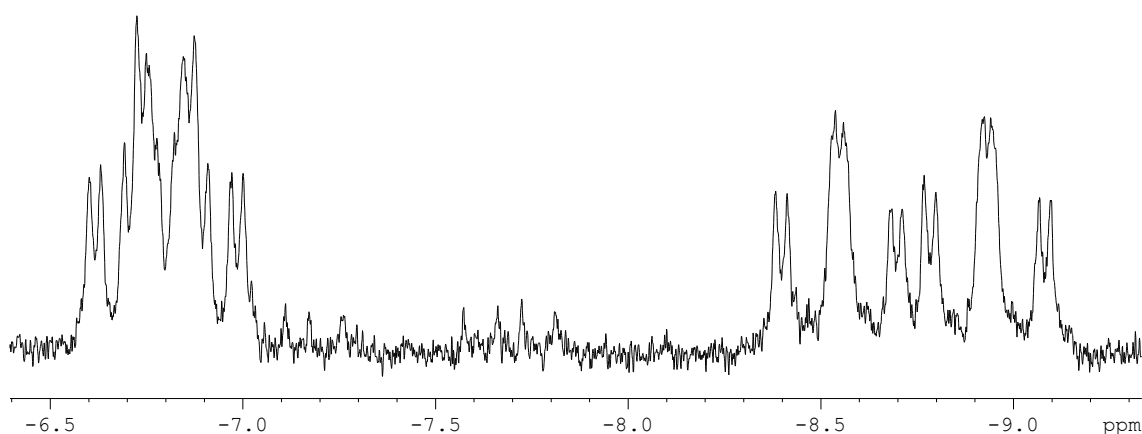


FIGURA 39 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H , JUNTAMENTE COM OS MODELOS PROPOSTOS PARA OS COMPLEXOS HIDRETOS DO COMPOSTO 6, OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz

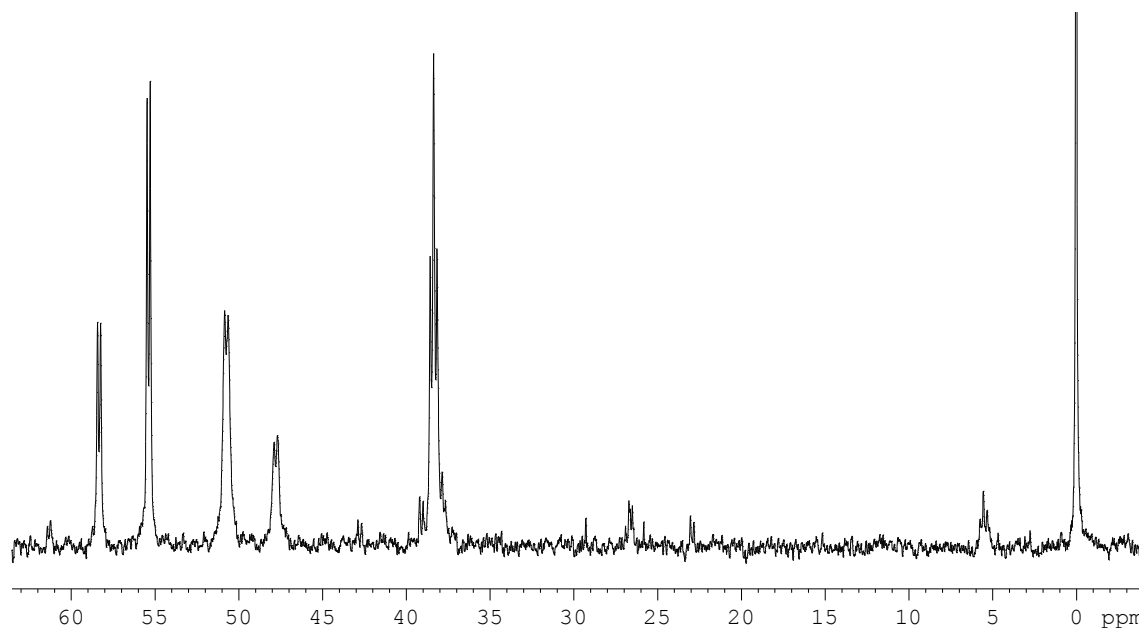


FIGURA 40 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DOS COMPLEXOS HIDRETO GERADOS A PARTIR DO COMPOSTO 6 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

4.2.2.1.3 $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{CO})(k^3 \text{P,P,O-DPEphos})(\text{P}\{p\text{-ani}\}_3)]\text{BF}_4$

Para o composto 7, os testes de reatividade frente ao NaBH_4 demonstraram, assim como para os outros compostos, que complexos mono e di-hidreto são formados. As únicas diferenças residem no deslocamento químico dos sinais e na predominância dos sinais do complexo mono-hidreto, como pode ser visualizado nas Figuras 41 e 42. No espectro da Figura 42, os sinais do complexo di-hidreto estão destacados em retângulos para facilitar a visualização.

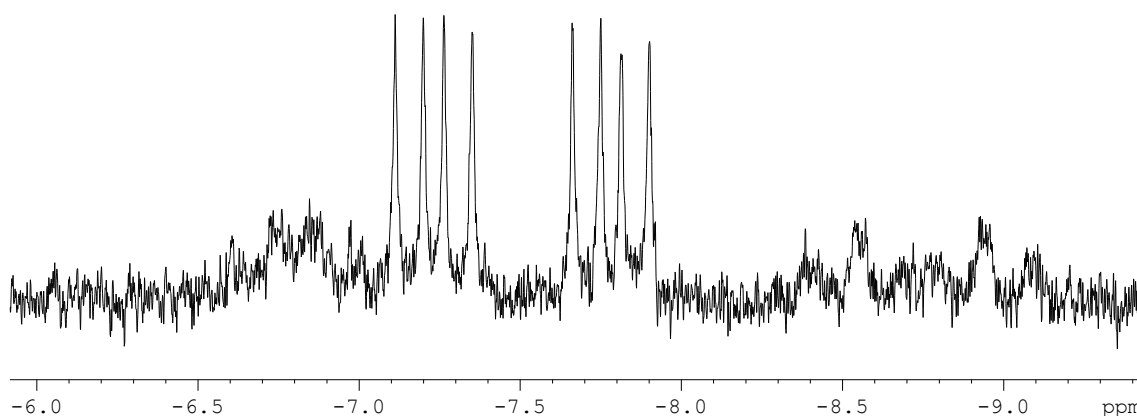


FIGURA 41 – AMPLIAÇÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H DOS COMPLEXOS HIDRETO DO COMPOSTO 7 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 200 MHz

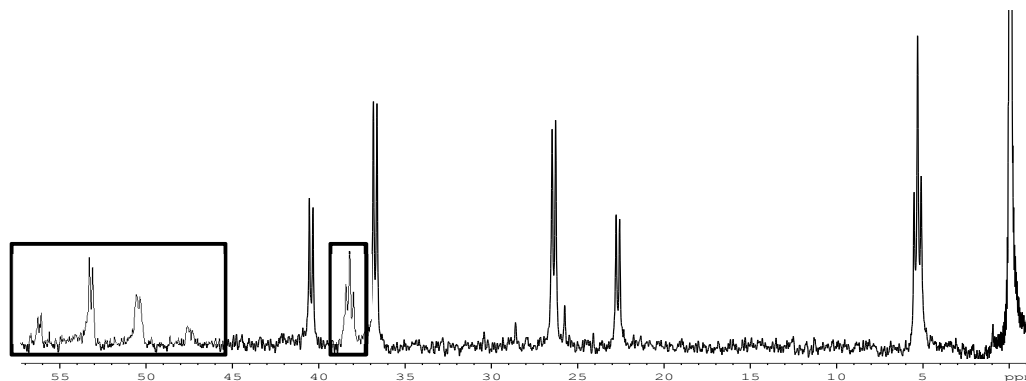


FIGURA 42 – ESPECTRO DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DOS COMPLEXOS HIDRETOS GERADOS A PARTIR DO COMPOSTO 7 OBTIDO EM UM ESPECTRÔMETRO DE 81 MHz

4.2.2.2 ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS

As análises por espectrometria de massas confirmam a formação dos complexos hidretos. Para o teste realizado com o composto 5, evidencia-se um íon molecular com relação massa/carga de 931,10 (Figura 43). Esse valor é compatível com a formulação do íon complexo mono-hidreto representado por $[\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(\text{PPh}_3)]^+$.

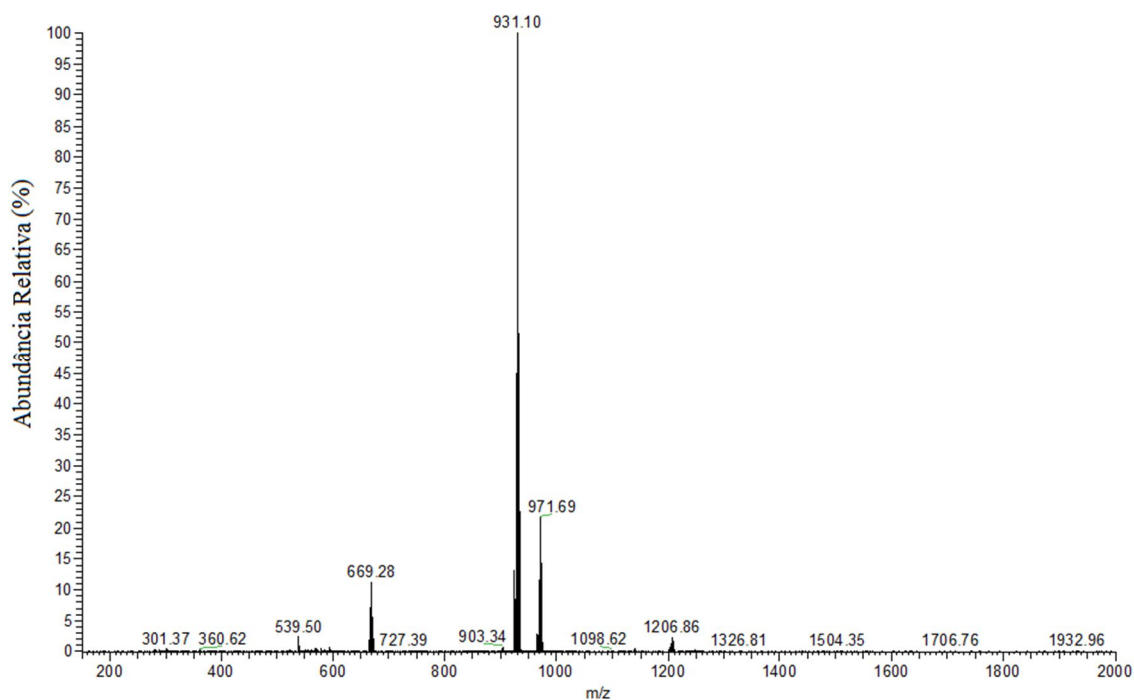


FIGURA 43 – ESPECTRO DE MASSAS DOS COMPOSTOS GERADOS NA REAÇÃO DO NABH_4 COM O COMPOSTO 5

Entretanto, nas análises de ressonância magnética nuclear, o complexo di-hidreto citado no tópico 4.2.2.1 aparenta estar em maior concentração e, portanto, um sinal correspondente a esta espécie deveria estar presente no espectro da Figura 38. Observa-se, porém, nesse espectro, um fragmento com relação massa/carga de 971,69. Esse fragmento pode se referir ao complexo di-hidreto com um íon potássio (K^+) interagindo com os dois hidretos coordenados ao centro metálico, o qual está representado na Figura 44. O íon potássio pode se tratar de alguma contaminação presente no metanol em virtude desse solvente ter sido tratado, acidentalmente, por meio da adição de potássio, conforme descrito no tópico 3.2.

A partir das considerações acima, pode-se concluir que o complexo di-hidreto realmente foi formado, porém ele não demonstra ter estabilidade nas condições de análise no espectrômetro, a menos que o K^+ esteja presente. Por outro lado, o complexo mono-hidreto apresenta uma boa estabilidade, tendo sinais com maior abundância no espectro.

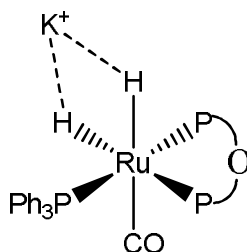


FIGURA 44 – REPRESENTAÇÃO DO COMPLEXO DI-HIDRETO INTERAGINDO COM UM ÍON POTÁSSIO

De forma semelhante ao composto 5, os testes realizados com os compostos 6 e 7 deram origem aos espectros das Figuras 45 e 46, respectivamente. Nesses espectros, observa-se a presença do íon molecular correspondente à formação dos complexos mono-hidreto $[Ru(H)(CO)(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(P\{p\text{-tol}\}_3)]^+$ e $[Ru(H)(CO)(k^3\text{ P,P,O-DPEphos})(P\{p\text{-ani}\}_3)]^+$, com relação massa/carga de 973,04 e 1021,02, respectivamente, e aos complexos $[Ru(H)_2(CO)(k^3\text{-P,P,O-DPEphos})(P\{p\text{-tol}\}_3)]$ e $[Ru(H)_2(CO)(k^3\text{ P,P,O-DPEphos})(P\{p\text{-ani}\}_3)]$ com o K^+ interagindo com os seus hidretos, com relação massa/carga de 1013,98 e 1060,70, respectivamente.

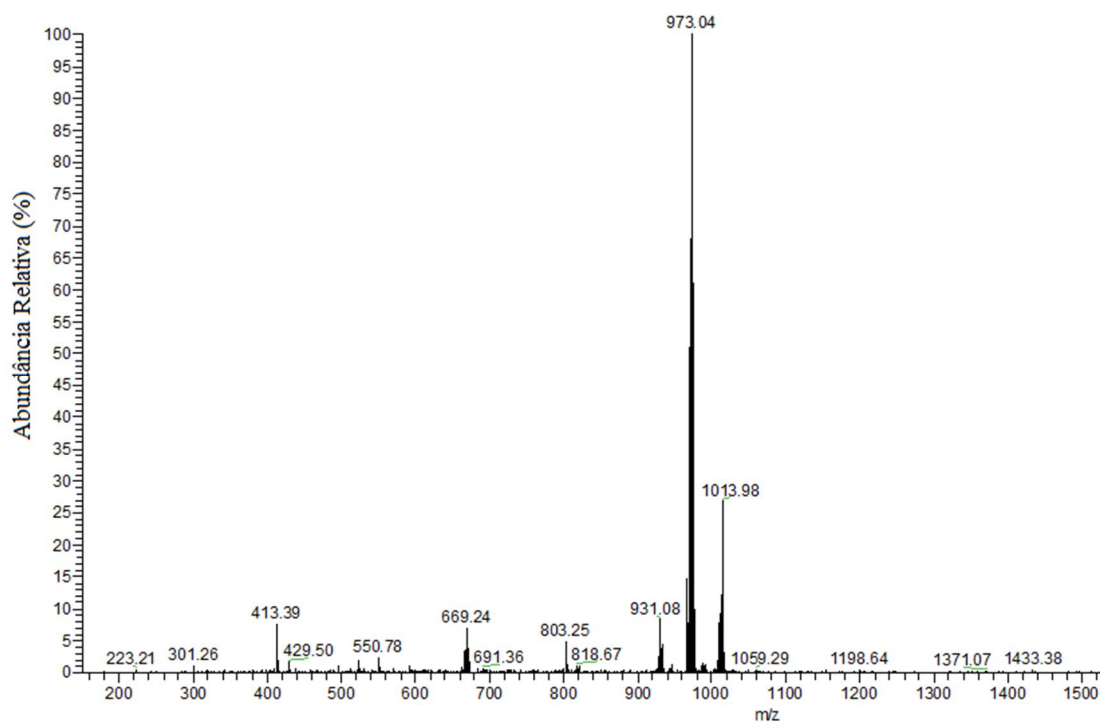


FIGURA 45 – ESPECTRO DE MASSAS DOS COMPOSTOS GERADOS NA REAÇÃO DO NABH_4 COM O COMPOSTO 2

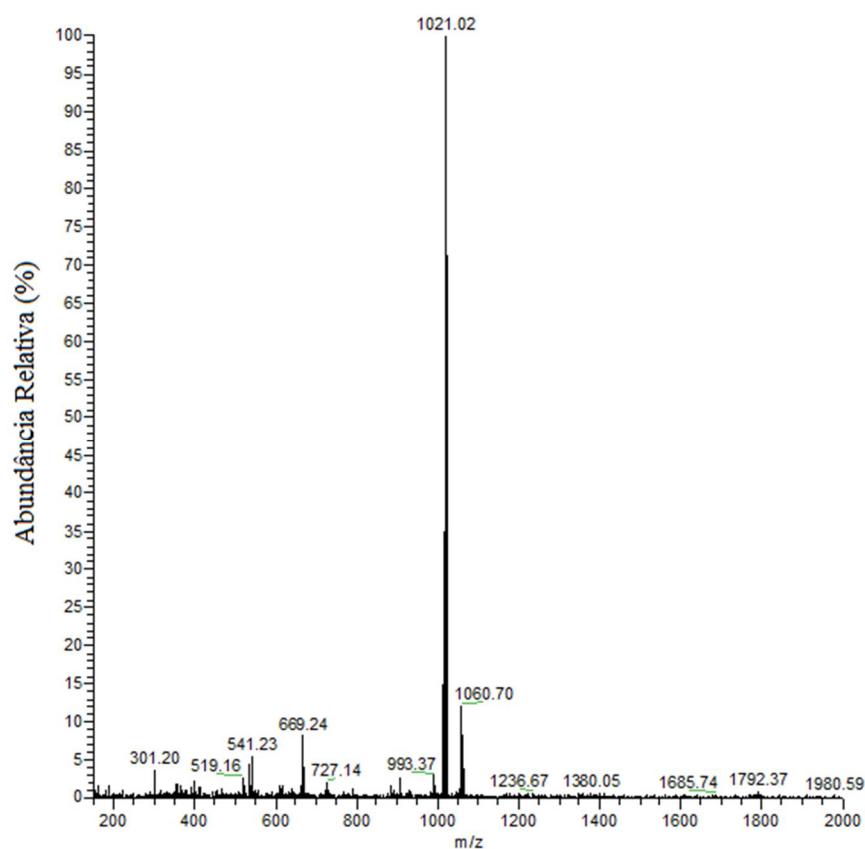


FIGURA 46 – ESPECTRO DE MASSAS DOS COMPOSTOS GERADOS NA REAÇÃO DO NABH_4 COM O COMPOSTO 3

4.3 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos demonstraram que os compostos 5, 6 e 7 foram ativos para a conversão da acetofenona em 1-fenilacetanol. Os dados obtidos a partir desses testes compõem o gráfico da Figura 47. Neste gráfico, observa-se que houve uma variação na ordem de conversão atingida pelos três compostos durante a ocorrência da reação.

Na última amostra coletada e analisada, ou seja após 6 horas de reação, as porcentagens de conversão seguiram a ordem de basicidade da monofosfina presente nos compostos, com o maior valor sendo atingido pelo composto 7, conforme a Tabela 9. Nesta tabela, além das porcentagens de conversão, estão reunidos também o TON para um tempo de reação de 6 horas, bem como o TOF, calculado nas análises após 30 minutos de reação.

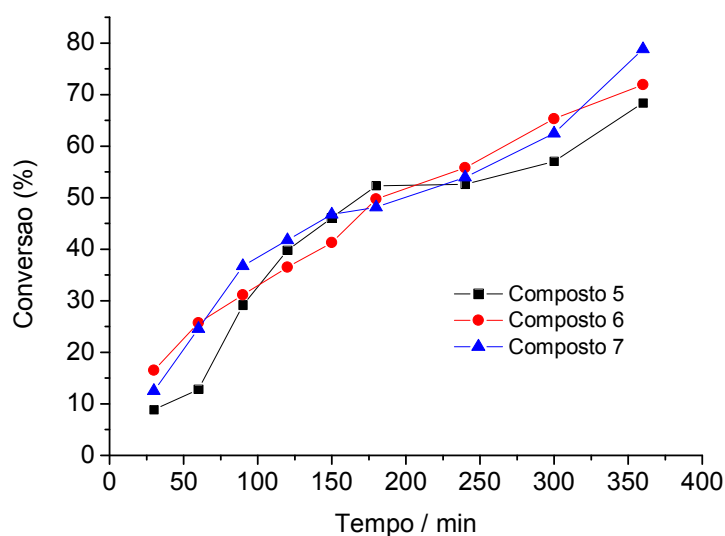


FIGURA 47 – GRÁFICO DA PORCENTAGEM DE CONVERSÃO DA ACETOFENONA EM 1-FENILETANOL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA OS TRÊS COMPOSTOS ANALISADOS

Os dados da Tabela 9 revelam que os três compostos apresentam uma conversão razoável quando comparada com complexos contendo o 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (xantphos), ligante bastante similar ao

DPEphos. Nos estudos de Kharat e colaboradores^[58], por exemplo, compostos com esse ligante atingem 96 % de conversão com 12 horas de reação. Entretanto, outros compostos de rutênio, contendo as monofosfinas empregadas neste trabalho, apresentam porcentagens de conversão e valores de TOF superiores, como os relatados por Cavarzan e colaboradores^[20] citados no tópico 1.2, os quais atingem uma conversão de mais de 80 % em apenas 2 horas de reação e valores de TOF acima de 333.

TABELA 9 – VALORES DE CONVERSÃO E TON, PARA 6 HORAS DE REAÇÃO, E TOF, PARA 30 MINUTOS DE REAÇÃO, CALCULADOS A PARTIR DOS TESTES CATALÍTICOS

	Conversão (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
Composto 5	68,39	341,95	88,60
Composto 6	71,90	359,50	165,30
Composto 7	78,81	394,05	125,50

A variação do TOF no decorrer da reação também foi avaliada. Para isso, o gráfico da Figura 48 foi construído. Nesse gráfico, é possível observar que a magnitude do TOF da reação na qual os compostos 6 e 7 foram adicionados diminui no decorrer da reação. Para a reação em que o composto 5 foi adicionado, por sua vez, observa-se no gráfico da Figura 48 que há um aumento no TOF entre 60 e 90 minutos de reação.

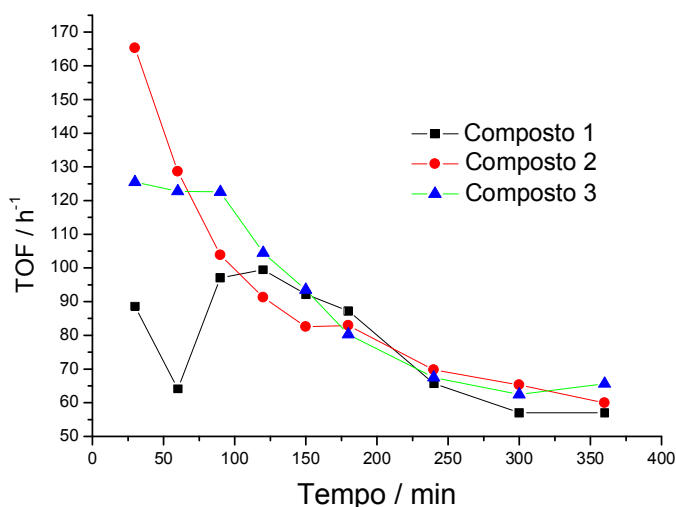


FIGURA 48 – GRÁFICO DA VARIAÇÃO DO TOF EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA OS TESTES CATALÍTICOS REALIZADOS COM OS COMPOSTOS 5, 6 E 7

Essa alternância na magnitude do TOF no início da reação na qual o composto 5 foi adicionado pode estar relacionada com a maior facilidade que este composto possui de perder a monofosfina em função da menor força de ligação entre a trifenilfosfina e o centro metálico, como demonstrou as análises de espectrometria de massas (tópico 4.1.3) e os testes de reatividade com DMSO (tópico 4.2.1) realizados com esse composto.

Ao perder a monofosfina, o composto 5 gera uma espécie menos ativa, que deve sofrer outra transformação até que uma espécie mais ativa seja formada, atingindo maiores valores de TOF e maiores porcentagens de conversão. Os outros compostos, provavelmente, dão sequência à reação sem que a monofosfina seja dissociada, alcançando maiores valores de conversão e de TOF já no início da reação.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Por meio da análise dos resultados obtidos das técnicas de caracterização empregadas, pode-se afirmar que os compostos 1, 2 e 3, bem como os compostos 5, 6 e 7 foram sintetizados adequadamente. Os compostos 4 e 8 também foram sintetizados, porém não na forma isolada.

Inúmeras tentativas de síntese de outros compostos semelhantes aos estudados nesse trabalho foram realizadas para que fosse possível fazer uma averiguação mais completa a respeito dos efeitos de diferentes ligantes na atividade catalítica. Entretanto, não foi verificada a formação de nenhum dos compostos desejados.

A estrutura molecular se mostrou de forma distinta para os compostos 1 e 3 dissolvidos em diclorometano e na sua forma sólida e as análises por cristalografia de raios X e espectrometria de massas, assim como os teste de reatividade com o DMSO, forneceram uma ideia a respeito do efeito da alteração da monofosfina nas forças das ligações entre o centro metálico e os átomos doadores desses ligantes. Não foram obtidos cristais adequados para a técnica de difração de raios X tanto do composto 2 como do composto 6 apesar da realização de várias tentativas.

Já os testes de reatividade frente ao NaBH_4 demonstraram que todos os compostos geram espécies contendo o hidreto coordenado ao centro metálico com boa estabilidade. Essa análise fornecia um indicativo da atuação dessas espécies como catalisadores em reações de transferência de hidrogênio. A confirmação desse fato foi obtida após as análises dos testes catalíticos realizados.

Os testes catalíticos demonstraram também que há uma tendência de aumento na atividade catalítica na redução da acetofenona em sistemas que envolvam compostos de rutênio com o DPEphos ou ligantes similares em função do aumento na basicidade dos ligantes fosfínicos. Desse modo, o design de novos compostos desse tipo com o intuito de empregá-los na redução para fins catalíticos deve visar o emprego de monofosfinas mais básicas como ligantes.

Como perspectivas futuras têm-se: a finalização da análise por espectrometria de massas por meio da variação do NCE aplicado e a construção de uma curva de calibração semelhante ao que é relatado no trabalho de Madeira e colaboradores^[55], visando à obtenção das energias de ligação entre as monofosfinas e o centro metálico dos compostos estudados nesse trabalho; a realização de análises de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos compostos de 1 a 7 na forma sólida e dos mesmos compostos em solução com variação de temperatura para verificar a relatada discordância entre as análises de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e por cristalografia de raios X feitas até o momento; a realização de testes envolvendo a adição da monofosfina na mistura reacional, para confirmação de que a alteração no TOF no início da reação quando se adiciona o composto 5 é mesmo fruto da dissociação da monofosfina; a realização de outros testes catalíticos variando-se o substrato empregado e a proporção de substrato, catalizador e de hidróxido de sódio para a obtenção de mais informações sobre a influência das monofosfinas na atuação catalítica desse tipo de composto e a obtenção de compostos contendo monofosfinas variadas, como a triciclohexilfosfina e a tris(2,4,6-trimetilfenil)fosfina.

REFERÊNCIAS

- [1] ATKINS, P. W. et al. **Shriver and Atkins'Inorganic Chemistry**. Great Britain: Oxford University Press, 2010. 824
- [2] ERICA FARNETTI, R. D. M., JAN KASPAR. **Inorganic and Bio-inorganic Chemistry**. Encyclopedia of Life Support Systems. BERTINIAYTEXASPHL, I. Oxford: Eolss Publishers. 2: 502 p. 2009.
- [3] BHADURI, S.; MUKESH, D. **Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications**. John Wiley & Sons, 2000. 239
- [4] BRAUDE, E. A.; LINSTED, R. P. Hydrogen transfer. Part I. Introductory survey. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 3544-3547, 1954.
- [5] QUINN, J. F. et al. 1,4-Cyclohexadiene with Pd/C as a rapid, safe transfer hydrogenation system with microwave heating. **Tetrahedron Letters**, v. 49, n. 42, p. 6137-6140, 2008.
- [6] JOHNSTONE, R. A. W.; WILBY, A. H.; ENTWISTLE, I. D. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. **Chemical Reviews**, v. 85, n. 2, p. 129-170, 1985.
- [7] NOYORI, R.; HASHIGUCHI, S. Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 30, n. 2, p. 97-102, 1997.
- [8] ZASSINOVICH, G.; MESTRONI, G.; GLADIALI, S. Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 5, p. 1051-1069, 1992.
- [9] SAMEC, J. S. M. et al. Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 3, p. 237-248, 2006.
- [10] OHKUMA, T. et al. Asymmetric Hydrogenation of Alkenyl, Cyclopropyl, and Aryl Ketones. RuCl₂(xylbinap)(1,2-diamine) as a Precatalyst Exhibiting a Wide Scope. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 51, p. 13529-13530, 1998.
- [11] JAMES, B. R.; MORRIS, R. H. Solvent transfer hydrogenation of [small alpha][small beta]-unsaturated aldehydes to the unsaturated alcohols catalysed by hydrido-iridium sulfoxide complexes. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 21, p. 929-930, 1978.
- [12] JAGADEESH, R. V. et al. A Convenient and General Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Nitro- and Azobenzenes. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 51, p. 14375-14379, 2011.

- [13] SAMEC, J. S. M.; BÄCKVALL, J.-E. Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Imines by Propan-2-ol in Benzene. **Chemistry – A European Journal**, v. 8, n. 13, p. 2955-2961, 2002.
- [14] MAYTUM, H. C.; TAVASSOLI, B.; WILLIAMS, J. M. J. Reduction of Aldehydes and Ketones by Transfer Hydrogenation with 1,4-Butanediol. **Organic Letters**, v. 9, n. 21, p. 4387-4389, 2007.
- [15] DEL ZOTTO, A. et al. [RuCl₂(PPh₃)(PNN')] Complexes as Efficient Catalysts in Transfer Hydrogenation of Ketones. **Organometallics**, v. 26, n. 23, p. 5636-5642, 2007.
- [16] HUYNH, K.-D. et al. Synthesis of a new class of ligands derived from isosorbide and their application to asymmetric reduction of aromatic ketones by transfer hydrogenation. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 11, p. 2622-2631, 2011.
- [17] MAGANO, J.; DUNETZ, J. R. Large-Scale Carbonyl Reductions in the Pharmaceutical Industry. **Organic Process Research & Development**, v. 16, n. 6, p. 1156-1184, 2012.
- [18] DE KONING, P. D.; JACKSON, M.; LENNON, I. C. Use of Achiral (Diphosphine)RuCl₂(Diamine) Precatalysts as a Practical Alternative to Sodium Borohydride for Ketone Reduction. **Organic Process Research & Development**, v. 10, n. 5, p. 1054-1058, 2006.
- [19] CETIN, A.; DAYAN, O. Transfer Hydrogenation of Acetophenone Catalyzed by in situ Generated 2,6-Bis(5-thioxo-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-3-yl)pyridine-ruthenium(II) Complexes. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 978-982, 2009.
- [20] CAVARZAN, D. A. et al. Mixed phosphine/diimines and/or amines ruthenium carbonyl complexes: Synthesis, characterization and transfer-hydrogenation. **Polyhedron**, v. 62, n. 0, p. 75-82, 2013.
- [21] BARATTA, W. et al. 2-(Aminomethyl)pyridine-Phosphine Ruthenium(II) Complexes: Novel Highly Active Transfer Hydrogenation Catalysts. **Organometallics**, v. 24, n. 7, p. 1660-1669, 2005.
- [22] BOUDART, M. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 661-666, 1995.
- [23] PALMER, M. J.; WILLS, M. Asymmetric transfer hydrogenation of C=O and C=N bonds. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 10, n. 11, p. 2045-2061, 1999.
- [24] AHLFORD, K. **Asymmetric transfer hydrogenation of ketones: catalyst development and mechanistic investigation** 2011. Department of Organic Chemistry, Stockholm University Stockholm.
- [25] CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R. H. Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by

- ruthenium hydride complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 21–24, p. 2201-2237, 2004.
- [26] GLADIALI, S.; ALBERICO, E. Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 3, p. 226-236, 2006.
- [27] OSBORN, J. A. et al. The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, n. 0, p. 1711-1732, 1966.
- [28] CRABTREE, R. H. **The organometallic chemistry of the transition metals**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 546
- [29] HAMMETT, L. P. The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 59, n. 1, p. 96-103, 1937.
- [30] DOMINGO, L. R.; PÉREZ, P.; CONTRERAS, R. Electronic Contributions to the σ_p Parameter of the Hammett Equation. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 68, n. 15, p. 6060-6062, 2003.
- [31] BUSH, R. C.; ANGELICI, R. J. Phosphine basicities as determined by enthalpies of protonation. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 681-686, 1988.
- [32] TOLMAN, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 77, n. 3, p. 313-348, 1977.
- [33] BARNETT, K. W.; POLLMANN, T. G. Molybdenum acetyl complexes: a kinetic study of the decarbonylation reaction. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 69, n. 3, p. 413-421, 1974.
- [34] TOLMAN, C. A.; SEIDEL, W. C.; GOSSER, L. W. Formation of three-coordinate nickel(0) complexes by phosphorus ligand dissociation from NiL₄. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, n. 1, p. 53-60, 1974.
- [35] LEDGER, A. E. W. **Chelating phosphine complexes of ruthenium for the coordination and activation of small molecules**. 2011. 199 (Doctor of Philosophy). Department of Chemistry, University of Bath, Bath.
- [36] SUNG, K.-M.; HUH, S.; JUN, M.-J. Syntheses of ruthenium(II) complexes containing polyphosphine ligands and their applications in the homogeneous hydrogenation. **Polyhedron**, v. 18, n. 3–4, p. 469-479, 1998.
- [37] CONSTABLE, E. C. Introduction. In: (Ed.). **Metals and Ligand Reactivity**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p.1-21. ISBN 9783527603992.

- [38] BADER, A.; LINDNER, E. Coordination chemistry and catalysis with hemilabile oxygen-phosphorus ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 108, n. 1, p. 27-110, 1991.
- [39] DEB, B. et al. Synthesis, characterisation and thermal studies of ruthenium(II) carbonyl complexes of functionalised tripodal phosphine chalcogen donor ligands, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{X})\text{Ph}_2)_3]$, where $\text{X} = \text{Se, S, O}$. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 72, n. 2, p. 339-342, 2009.
- [40] PEARSON, A. J. **Metallo-organic chemistry**. Essex: John Wiley & Sons, 1985. 398
- [41] TOLMAN, C. A. Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands. Substituent additivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 10, p. 2953-2956, 1970.
- [42] MILLS, N. ChemDraw Ultra 10.0 CambridgeSoft, 100 CambridgePark Drive, Cambridge, MA 02140. www.cambridgesoft.com. Commercial Price: \$1910 for download, \$2150 for CD-ROM; Academic Price: \$710 for download, \$800 for CD-ROM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 41, p. 13649-13650, 2006.
- [43] FARRUGIA, L. WinGX and ORTEP for Windows: an update. **Journal of Applied Crystallography**, v. 45, n. 4, p. 849-854, 2012.
- [44] SHELDRICK, G. A short history of SHELX. **Acta Crystallographica Section A**, v. 64, n. 1, p. 112-122, 2008.
- [45] ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals** 4th Edition. Elsevier, 1997.
- [46] CUNHA, S. Métodos simples de formação de monocristal de substância orgânica para estudo estrutural por difração de raios X. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 906-909, 2008.
- [47] STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 945-956, 1966.
- [48] GÓMEZ-BENÍTEZ, V. et al. High yield carbonylation of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ using dimethylformamide (DMF) as convenient source of CO. The X-ray crystal structure of $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$. **Journal of Molecular Structure**, v. 689, n. 1-2, p. 137-141, 2004.
- [49] DONALD L. PAVIA, G. M. L., GEORGE S. KRIZ, JAMES R. VYVYAN. **Introduction to Spectroscopy**. fourth. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009.

- [50] DAASCH, L.; SMITH, D. Infrared Spectra of Phosphorus Compounds. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 853-868, 1951.
- [51] FERNANDEZ-GALAN, R. et al. ^{19}F and ^{31}P NMR evidence for silver hexafluorophosphate hydrolysis in solution. New palladium difluorophosphate complexes and x-ray structure determination of $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-Me-C}_3\text{H}_4)(\text{PO}_2\text{F}_2)(\text{PCy}_3)]$. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 10, p. 2309-2312, 1994.
- [52] SERGIO KOGIKOSKI JR., J. D. S. D. S., PAULA HOMEM-DE-MELLO, HERCULANO MARTINHO, WENDEL ANDRADE ALVES E RÔMULO AUGUSTO ANDO. Análise vibracional de compostos de coordenação de níquel(II): uma abordagem ao ensino dos grupos pontuais. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 7, 2012.
- [53] FAGUNDES, F. D. et al. Ruthenium-carbonyl complexes with P/O or P/N donor ligands: Effect of the chelate ring size and donor atom. **Polyhedron**, v. 42, n. 1, p. 207-215, 2012.
- [54] BARBOSA, M. I. F. et al. The mer- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ complex: A versatile tool for synthesis of RuII compounds. **Polyhedron**, v. 30, n. 1, p. 41-46, 2011.
- [55] MADEIRA, P. J. A. et al. Gas-phase behaviour of Ru(II) cyclopentadienyl-derived complexes with N-coordinated ligands by electrospray ionization mass spectrometry: fragmentation pathways and energetics. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 26, n. 15, p. 1675-1686, 2012.
- [56] VENKATESWARAN, R.; MAGUE, J. T.; BALAKRISHNA, M. S. Ruthenium(II) Complexes Containing Bis(2-(diphenylphosphino)phenyl) Ether and Their Catalytic Activity in Hydrogenation Reactions. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 809-817, 2007.
- [57] PINGEN, D. et al. Catalytic Activity and Fluxional Behavior of Complexes Based on $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ and Xantphos-Type Ligands. **Organometallics**, v. 33, n. 11, p. 2798-2805, 2014.
- [58] KHARAT, A. N.; BAKHODA, A.; JAHROMI, B. T. Ru(II) xantphos complex as an efficient catalyst in transfer hydrogenation of carbonyl compounds. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 14, n. 7, p. 1161-1164, 2011.